

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
14. März 2002 (14.03.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 02/20695 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C09K 11/08,  
G01N 21/91, 21/76, G07D 7/00, C09D 11/00, A61B 5/117

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE00/03130

(22) Internationales Anmeldedatum:  
8. September 2000 (08.09.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): NANOSOLUTIONS GMBH [DE/DE]; Kanal-  
strasse 18, 22085 Hamburg (DE).

Schellingstrasse 77, 22089 Hamburg (DE). **WELLER, Horst** [DE/DE]; Konrad-Reuter-Strasse 23, 22393 Ham-  
burg (DE). **MEYSAMY, Heike** [DE/DE]; Hansastrasse  
17, 20149 Hamburg (DE). **IBARRA, Fernando** [DE/DE];  
Arlardusstrasse 6, 20255 Hamburg (DE).

(74) Anwalt: **REINHARDT, Thomas**; Akazienweg 20,  
D-34117 Kassel (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): BY, CN, IL, JP, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **HAUBOLD, Stephan**  
[DE/DE]; Kanalstrasse 18, 22085 Hamburg (DE).  
**HAASE, Marcus** [DE/DE]; Klaus-Nannestrasse 60,  
22457 Hamburg (DE). **RIWOTZKY, Carsten** [DE/DE];

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: DOPED NANOPARTICLES

(54) Bezeichnung: DOTIERTE NANOPARTIKEL

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for producing inorganic nanoparticles that can be fluoresced, said nanoparticles consisting of at least one host material that comprises a dopant. The synthesis with organic solvents according to the invention allows substantially improved yields as compared to the water synthesis known from the art. Articles of any kind can be advantageously labeled and reliably authenticated by means of automated methods on the basis of their characteristic emissions. Owing to the narrower size distribution of the nanoparticles produced, size separation is no longer required.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung fluoreszenzfähiger, anorganischer Nanopartikel, wobei die Nanopartikel aus einem wenigstens einen Dotanden enthaltenden Wirtsmaterial bestehen. Durch die erfindungsge-  
mässe Synthese mit organischen Lösungsmitteln kann eine wesentlich bessere Ausbeute erzielt werden als bei der Wassersynthese vom Stand der Technik. Gegenstände aller Art können vorteilhaft markiert und mittels automatisiertem Verfahren sicher anhand charakteristischer Emission authentifiziert werden. Weiter ist die Grössenverteilung der hergestellten Nanopartikel enger, was eine nachträgliche grössenselektive Trennung überflüssig macht.



WO 02/20695 A1

Dotierte Nanopartikel

5

## STAND DER TECHNIK

Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung fluoreszenzfähiger, anorganischer Nanopartikel, wobei die  
10 Nanopartikel aus einem wenigstens einen Dotanden enthaltenden Wirtsmaterial bestehen.

Fluoreszierende Farbstoffe werden im Stand der Technik beispielsweise zur Kennzeichnung von Schecks, wie es in der US  
15 Patentschrift No. 3,886,083 beschrieben ist, als Sicherheitstinten, wie es in der chinesischen Patentschrift CN 1,193,640 offenbart ist, zur Detektion von Rissen in Oberflächen, wie es in der US Patentschrift No. 4,331,871 beschrieben ist, zur Detektion von Fingerabdrücken, siehe US Patent  
20 No. 4,700,657, weiter als Markierungen von klaren Kunststoffteilen wie Brillengläsern und Kontaktlinsen und anderen Produkten, siehe die US Patente, Nos. US 4,238,524, und US 5,418,855 sowie im Bereich der Leckprüfung eingesetzt, siehe WO 9 820 365.

25

In diesen Veröffentlichungen dienen organische Substanzen als Fluoreszenzfarbstoffe.

Nachteile der beschriebenen, organischen, Farbstoffe sind ihre  
30 re unzulängliche Stabilität und ihre daraus folgende Ausbleichung, der häufig geringe Abstand zwischen anregendem und

- 2 -

emittiertem Licht, was Probleme bei der Unterscheidung des Emissionslichtes vom Anregungslicht schafft, des weiteren die Farbigkeit der verwendeten Farbstoffe unter Normallicht, was sich entweder störend auf das Design des fluoreszierenden Produktes oder die Sicherheit der Markierung auswirkt, mangelnde chemische Stabilität gegenüber äußeren Einflüssen, was den Einsatzbereich der Farbstoffe beschränkt, und häufig mangelnde Transparenz der Farbstoffe im Zusammenhang mit klaren Kunststoffen, Fenstern und Sicherheitsmarkierungen auf jeglichen Gegenständen die einem hohen Sicherheitsanspruch gerecht werden müssen. Beispielsweise seien Scheckkarten, Kreditkarten Kundenkarten, Fahrzeugmarkierungen, Markierung von Wertgegenständen, wie Schmuck, Kunstgegenstände genannt, darüber hinaus solche Produkte, die eine eindeutige Herstelleridentifikation ermöglichen sollen, ohne äußerlich für den Kunden oder einen potentiellen Fälscher erkenntlich zu sein.

Auch Nanopartikel wurden als mögliche Träger für fluoreszierende Farbstoffe verwendet, als z.B. durch die Offenbarung der WO 9937814 erkannt wurde, dass es nachteilig ist, die fluoreszierenden Farbstoffe nur durch eine Bindung an die Oberfläche des jeweiligen Trägermaterials zu binden. Die wichtigen Farbstoffe sind dadurch anfällig gegenüber Umwelteinflüssen und können z.B. durch chemische Reaktionen, wie Oxidation, und Reduktion leicht in ihrer Wirkung geschwächt werden. Gerade dies soll aber prinzipiell vermieden werden, da eine Langzeitstabilität der Fluoreszenz in den meisten Anwendungsfällen erforderlich ist.

In der oben erwähnten WO 9937814 ist ein Weg zur Herstellung sogar mehrfarbiger Fluoreszenz beschrieben. Es werden zu-

- 3 -

nächst polymere Micropartikel hergestellt, die polymere Nanopartikel tragen, die ihrerseits mit fluoreszierenden organischen Farbstoffen aus der allgemein als Cyaninfarbstoffe bekannten Klasse getränkt sind. Es werden also gefärbte Nanopartikel in poröse Mikropartikel inkorporiert. Mehrere Farbstoffe können gleichzeitig verwendet werden, um unterschiedliche Farben bei der Fluoreszenzemission der Micropartikel zu erzeugen. Die Mikropartikel und Nanopartikel weisen bevorzugt durch zusätzliche Funktionsgruppen an der jeweiligen Oberfläche eine nicht-glatte Oberfläche auf, um die Bindungen zu erleichtern. Dadurch entstehen Träger mit großer Oberfläche, um viele Nanopartikel bzw. Farbstoffe an der Peripherie der Mikropartikel und zum Teil in deren geringfügig weiter innen liegenden Bereichen anlagern zu können.

Ein Nachteil an diesem Verfahren ist jedoch, dass hier organische Fluoreszenzmaterialien verwendet werden, die trotz der zumindest teilweisen Inkorporierung in Mikropartikel der vorerwähnten verfrühten Altersabnutzung unterliegen und damit schlechte Langzeitstabilität zeigen.

Ein grundsätzlicher Nachteil bei der Verwendung organischer Farbstoffe ist, dass sie durch nicht-angepasste, zu starke Anregung zerstört werden können und ihre Farbwirkung verlieren.

Ein weiterer Nachteil besteht darin, dass solche Stoffe das Phänomen des sogenannten Konzentrationsquenching oder der sog. Konzentrationslöschung zeigen, d.h., liegen die fluoreszierenden Teilchen zu konzentriert vor, beispielsweise in Pulverform, so re-absorbieren die fluoreszierenden Partikel grosse Teile der oder sämtliche emittierte Fluoreszenzstrahlung.

- 4 -

lung wieder. Ein organischer Fluoreszenzfarbstoff in Pulverform leuchtet daher schlecht. Diese Eigenschaft ist sehr nachteilhaft, da die maximal erreichbare Fluoreszenzintensität durch Konzentrationsquenching beschränkt ist.

5 Ein weiterer Nachteil besteht darin, daß diese organischen Fluoreszenzfarbstoffe nicht in geeigneter Weise, das heißt vor allem nicht flexibel genug für die speziellen Erfordernisse vieler Anwendungsfälle zur Markierung von Gegenständen verwendet werden können.

10

Die wissenschaftliche Publikation „Wet-Chemical Synthesis of Doped Colloidal Nanomaterials: Particles and Fibres of LaPO<sub>4</sub>:Eu, LaPO<sub>4</sub>:Ce, and LaPO<sub>4</sub>:Ce,Tb“, by Messamy H., Riwotzki K., Kornowski A., Naused S., and Haase M., in Advanced Materials, 1999, 11, No.10, S. 840ff., herausgegeben am 5. Juli 15 1999, zeigt einen Weg zur Herstellung anorganischer Fluoreszenzfarbstoffe auf, die die oben beschriebenen Nachteile nicht aufweisen. Die im Titel der Publikation genannten Nanophosphatteilchen werden gezielt mit Lanthanid-Ionen dotiert, 20 die den Teilchen fluoreszierende Eigenschaften verleihen.

Durch eine naßchemische Synthese der Ausgangsstoffe in Wasser können die dotierten Nanopartikel kolloidal in Wasser erzeugt werden. Mit weiteren Verfahrensschritten des Ausfällens und nachfolgenden Zentrifugierens kann eine Trockensubstanz als 25 Konzentrat hergestellt werden.

Damit ist eine Substanz gefunden, bei der die positive Eigenschaft der Langlebigkeit des Farbstoffes aufgrund dessen anorganischer Natur ausgenutzt wird. Die Synthese in Wasser im 30 oben genannten Verfahren resultiert allerdings grundsätzlich in einer relativ schlechten Ausbeute. Sie liegt etwa bei 20%

- 5 -

verwertbarer Teilchen, gemessen an der Gesamtmenge der durch das Verfahren gewonnenen, kristallinen Substanz. Desweiteren ist die Verwendung eines Autoklaven wegen der hohen Drücke durch die Verwendung von Wasser als Synthesemedium zumindest  
5 für eine industrielle Fertigung der Zielsubstanz als nachteilig anzusehen.

#### VORTEILE DER ERFINDUNG

- 10 Das erfindungsgemäße Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1 weist gegenüber dem Verfahren, wie es in der letztgenannten Veröffentlichung beschrieben ist, den Vorteil auf, daß eine wesentlich bessere Ausbeute erzielt werden kann. Weiter ist die Größenverteilung der hergestellten Nanoparti-  
15 kel enger, was eine nachträgliche größenselektive Trennung überflüssig macht. Zudem sind fluoreszierende Nanopartikel mit sehr geringer Größe von wenigen Nanometern Ausmaß erzeugbar, was ihre homogene Einbindung in feinste Folien, feinste Beschichtungen, eine gute Auflösung in Flüssigkeiten ohne das  
20 für größere Partikelgrößen typische Absetzen gewisser Anteile am Boden der Flüssigkeit, oder die homogene Durchmischung mit feinsten Stäuben ermöglicht, ohne daß eine Materialveränderung bezüglich des jeweiligen Trägerstoffes fühlbar wird.
- 25 Schließlich ist das Herstellungsverfahren für viele der beanspruchten erfindungsgemäßen Substanzen wesentlich weniger riskant, da es ohne Überdruck und ohne Einsatz eines Autoklaven durchgeführt werden kann.
- 30 Der aus dem Verfahren hervorgegangene Nanopartikelstoff enthält fluoreszenzfähige Partikel, die im wesentlichen nicht

- 6 -

'altern', also langanhaltende Leuchteigenschaften besitzen, hitzebeständiger und resistenter gegen andere Umwelteinflüsse sind, als die auf organischen Fluoreszenzfarbstoffen beruhenden Substanzen.

5

Die der vorliegenden Erfindung zugrunde liegende Idee besteht im wesentlichen darin, ein eigenes vollständiges, anorganisches Nanopartikel herzustellen, das nach passender energetischer Anregung durch passende Art von Energiezufuhr, insbesondere durch elektromagnetische Strahlen entsprechender Frequenz beispielsweise aus dem Infrarot- (IR), dem visuellen (VIS) oder dem ultravioletten (UV) Bereich, oder durch Röntgenstrahlung bzw. gegebenenfalls durch Materie- oder Elektronenstrahlen von sich aus leuchtet. Eingebunden in ein stabiles Wirtsmaterial, beispielsweise ein Wirtsgitter sind die Leuchteigenschaften äußerst stabil, selbst gegenüber erschwerenden physikalischen Umgebungsparametern, wie etwa erhöhtem Druck, Temperatur, oder deren Schwankungszyklen, sowie gegenüber fluoroszenzfeindlichem, chemischen Milieu, gegenüber Photooxidation, saurer oder basischer Umgebung, organischen Lösungsmitteln, etc.

Dieser zentrale, aus der anorganischen Natur der Nanopartikel gewonnene Vorteil der erfindungsgemäßen Substanzen gegenüber handelsüblichen, organischen Fluoreszenzfarben und Fluoreszenzmarkern macht diese auch an exponierten Stellen in vielen Bereichen einsatzfähig.

Erfindungsgemäß ausgestaltbar und beansprucht sind hierin zumindest folgende Gegenstände:

- 7 -

Ein bevorzugtes Herstellungsverfahren für anorganisch dotierte Nanopartikel und das unmittelbar daraus hergestellte Verfahrenserzeugnis;

- 5 eine generisch darstellbare Menge von Stoffen, im Sinne von Erzeugnissen, gleich in welcher physikalischen Form vorliegend, etwa als Pulverkonzentrat, Kolloid, oder Aerosol;

ein Nanopartikelträgerstoff - im folgenden auch als NPTS abgekürzt -, der erfindungsgemäße Nanopartikel trägt, etwa in räumlich homogener oder inhomogener Verteilung, so daß eine Inkorporierung in den Trägerstoff im Sinne einer Einbettung, oder mehr eine Beschichtung mit diesem realisiert wird;

- 15 Gegenstände, die mit dem Trägerstoff und/ oder den dotierten Nanopartikeln bewußt versehen sind, beispielsweise zum Zwecke einer besonderen Markierung;

verschiedene Verwendungen und Anwendungsmöglichkeiten für die erfindungsgemäßen Stoffe und generell für Nanopartikel aus der Familie der Phosphore, für dotierte Nanopartikel, sowie

Detektionsverfahren zur Erkennung im Sinne von Nachweis der Fluoreszenz einer Probesubstanz als übereinstimmend mit einem vorgegebenen, erfindungsgemäßen Nanopartikeltyp, der einen Fluoreszenzemissionshauptpeak aufweist; sowie

die entsprechende Nachweisvorrichtung.



- 8 -

Für die oben genannten Gegenstände wird auf die nebengeordneten Ansprüche Bezug genommen.

In den Unteransprüchen finden sich vorteilhafte Weiterbildungen und Verbesserungen des jeweiligen Gegenstandes der Erfindung.

Erfindungsgemäß werden die fluoreszenzfähigen, anorganischen Nanopartikel in einer Flüssigphasensynthese mit einem organischen Lösungsmittel hergestellt, um zunächst kolloide Lösungen hochkristalliner Nanopartikel herzustellen. Diese in Lösung befindlichen Nanopartikel können in weiteren Verfahrensschritten dann ausgefällt und getrocknet werden. Je nach verwendetem Lösungsmittel, verwendeter Kationenquelle oder Anionenquelle für das Wirtsmaterial und für das Dotierungsmaterial ergeben sich dann besondere Eigenschaften der Nanopartikel.

Gemäß einem ersten Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein Herstellungsverfahren für fluoreszenzenzfähige, anorganisch dotierte Nanopartikel offenbart, wobei die Nanopartikel im Endprodukt in einem Wirtsmaterial mit wenigstens einem Dotanden enthalten sind, und wobei ein organisches Lösungsmittel für eine Flüssigphasensynthese der Nanopartikel verwendet wird. Das Wirtsmaterial ist insbesondere ein Wirtsgitter, das Verbindungen des Typs XY enthält, wobei X ein Kation aus einem oder mehreren Elementen der Hauptgruppen 1a, 2a, 3a, 4a, der Nebengruppen 2b, 3b, 4b, 5b, 6b, 7b oder der Lanthaniden des Periodensystems ist, und Y entweder ein mehratomiges Anion aus einem oder mehreren Elementen der Hauptgruppen 3a, 4a, 5a, der Nebengruppen 3b, 4b, 5b, 6b, 7b, und oder 8b

- 9 -

sowie Elementen der Hauptgruppen 6a, und oder 7, oder ein einatomiges Anion aus der Hauptgruppe 5a, 6a oder 7a des Periodensystems ist.

- 5 Das Endprodukt des erfinderischen Verfahrens und seiner Abwandlungen ist jeweils ein Stoff d.h., eine Substanz, für den hierin ein absoluter, vom Herstellungsverfahren unabhängiger Stoffschutz beansprucht wird.
- 10 In bevorzugter Weise kann ein Wirtsmaterial Verbindungen aus der Gruppe der Sulfide, Selenide, Sulfoselenide, Oxysulfide, Borate, Aluminate, Gallate, Silikate, Germanate, Phosphate, Halophosphate, Oxide, Arsenate, Vanadate, Niobate, Tantalate, Sulfate, Wolframate, Molybdate, Alkalihalogenate sowie andere
- 15 Halogenide oder Nitride enthalten.

Gemäß dem ersten vorgenannten Aspekt wird als Lösungsmittel ein Phosphorsäureester als koordinierendes Lösungsmittel verwendet.

20

- Des weiteren wird gemäß dem vorgenannten ersten Aspekt der vorliegenden Erfindung als Dotierung ein oder mehrere Elemente aus einer Menge enthaltend Elemente der Hauptgruppen 1a, 2a oder Al, Cr, Tl, Mn, Ag, Cu, As, Nb, Ni, Ti, In, Sb, Ga,
- 25 Si, Pb, Bi, Zn, Co und oder Elemente der Lanthaniden verwendet.

- Bevorzugt kann, ggf. pro gewünschter Fluoreszenzfarbe, ein aufeinander abgestimmtes Dotandenpärchen, insbesondere Cer
- 30 und Terbium, mit gutem Energieübertrag verwendet werden, wobei der eine als Energieabsorber, insbesondere als UV-

- 10 -

Lichtabsorber und der andere als Fluoreszenzlichtemitter wirkt.

Prinzipiell können als Material für die dotierten Nanopartikel folgende Verbindungen gewählt werden, wobei in der folgenden Notation links vom Doppelpunkt die Wirtsverbindung und rechts vom Doppelpunkt ein oder mehrere Dotierelemente aufgeführt sind. Wenn chemische Elemente durch Kommata voneinander getrennt und eingeklammert sind, können sie wahlweise verwendet werden. Eine erste Auswahlliste ist wie folgt definiert, wobei je nach gewünschter Fluoreszenzeigenschaft der herzustellenden Nanopartikel eine oder auch mehrere der zur Auswahl gestellten Verbindungen herangezogen werden können:

- 15 LiI:Eu; NaI:Tl; CsI:Tl; CsI:Na; LiF:Mg; LiF:Mg,Ti; LiF:Mg,Na; KMgF<sub>3</sub>:Mn; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu; BaFCl:Eu; BaFCl:Sm; BaFBr:Eu; BaFCl<sub>0,5</sub>Br<sub>0,5</sub>:Sm; BaY<sub>2</sub>F<sub>8</sub>:A (A= Pr, Tm, Er, Ce); BaSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:Pb; BaMg<sub>2</sub>Al<sub>16</sub>O<sub>27</sub>:Eu; BaMgAl<sub>14</sub>O<sub>23</sub>:Eu; BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu; (BaMgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu; Ba<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Ti; (Ba, Zn, Mg)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Pb; Ce(Mg, Ba)
- 20 Al<sub>11</sub>O<sub>19</sub>; Ce<sub>0,65</sub>Tb<sub>0,35</sub>MgAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>; MgAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>:Ce,Tb; MgF<sub>2</sub>:Mn; MgS:Eu; MgS:Ce; MgS:Sm; MgS(Sm, Ce); (Mg, Ca)S:Eu; MgSiO<sub>3</sub>:Mn; 3,5MgO.0,5MgF<sub>2</sub>GeO<sub>2</sub>:Mn; MgWO<sub>4</sub>:Sm; MgWO<sub>4</sub>:Pb; 6MgOAs<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:Mn; (Zn, Mg)F<sub>2</sub>:Mn; (Zn, Be)SO<sub>4</sub>:Mn; Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn; Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn,As; ZnO:Zn; ZnO:Zn,Si,Ga; Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Mn; ZnS:A (A=Ag, Al, Cu); (Zn, Cd)S:A
- 25 (A=Cu, Al, Ag, Ni); CdBO<sub>4</sub>:Mn; CaF<sub>2</sub>:Mn; CaF<sub>2</sub>:Dy; CaS:A (A=Lanthanide, Bi); (Ca, Sr)S:Bi; CaWO<sub>4</sub>:Pb; CaWO<sub>4</sub>:Sm; CaSO<sub>4</sub>:A (A= Mn, Lanthanide); 3Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ca(F, Cl)<sub>2</sub>:Sb, Mn; CaSiO<sub>3</sub>:Mn, Pb; Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Ce; (Ca, Mg)SiO<sub>3</sub>:Ce; (Ca, Mg)SiO<sub>3</sub>:Ti; 2SrO6(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)SrF<sub>2</sub>:Eu; 3Sr<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.CaCl<sub>2</sub>:Eu; A<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.ACl<sub>2</sub>:Eu (A=Sr, Ca, Ba); (Sr,Mg)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Eu; (Sr, Mg)<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Sn; SrS:Ce; SrS:Sm,Ce; SrS:Sm; SrS:Eu; SrS:Eu,Sm; SrS:Cu,Ag; Sr<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Sn; Sr<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Eu;
- 30

- 11 -

- $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}$ ;  $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{A}$  (A=Lanthanide, Pb);  $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Pb}$ ;  
 $\text{Sr}_3\text{Gd}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}:\text{Pb,Mn}$ ;  $\text{YF}_3:\text{Yb,Er}$ ;  $\text{YF}_3:\text{Ln}$  (Ln=Lanthanide);  $\text{YLiF}_4:\text{Ln}$   
 (Ln=Lanthanide);  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ln}$  (Ln=Lanthanide);  $\text{YAl}_3(\text{BO}_4)_3:\text{Nd,Yb}$ ;  
 (Y,Ga) $\text{BO}_3:\text{Eu}$ ; (Y,Gd) $\text{BO}_3:\text{Eu}$ ;  $\text{Y}_2\text{Al}_3\text{Ga}_2\text{O}_{12}:\text{Tb}$ ;  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ln}$   
 5 (Ln=Lanthanide);  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Ln}$  (Ln=Lanthanide);  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Ln}$   
 (Ln=Lanthanide);  $\text{YVO}_4:\text{A}$  (A=Lanthanide, In);  $\text{Y(P,V)O}_4:\text{Eu}$ ;  
 $\text{YTao}_4:\text{Nb}$ ;  $\text{YAlO}_3:\text{A}$  (A= Pr, Tm, Er, Ce);  $\text{YOCl}:\text{Yb,Er}$ ;  $\text{LnPO}_4:\text{Ce,Tb}$   
 (Ln=Lanthanide oder Mischungen von Lanthaniden);  $\text{LuVO}_4:\text{Eu}$ ;  
 $\text{GdVO}_4:\text{Eu}$ ;  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$ ;  $\text{GdMgB}_5\text{O}_{10}:\text{Ce,Tb}$ ;  $\text{LaOBrTb}$ ;  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$ ;  
 10  $\text{LaF}_3:\text{Nd,Ce}$ ;  $\text{BaYb}_2\text{F}_8:\text{Eu}$ ;  $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ ;  $\text{NaGdF}_4:\text{Yb,Er}$ ;  $\text{NaLaF}_4:\text{Yb,Er}$ ;  
 $\text{LaF}_3:\text{Yb,Er,Tm}$ ;  $\text{BaYF}_5:\text{Yb,Er}$ ;  $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Dy}$ ;  $\text{GaN}:\text{A}$  (A= Pr, Eu, Er,  
 Tm);  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ;  $\text{LiNbO}_3:\text{Nd,Yb}$ ;  $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ ;  $\text{LiCaAlF}_6:\text{Ce}$ ;  $\text{LiS-}$   
 $\text{rAlF}_6:\text{Ce}$ ;  $\text{LiLuF}_4:\text{A}$  (A= Pr, Tm, Er, Ce);  $\text{GD}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Tb}$ ;  
 $\text{GD}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}$ ;  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ ;  $\text{SiO}_x:\text{Er,Al}$  ( $0 < x < 2$ ).

15

Eine zweite Auswahlliste ist wie folgt definiert:

- $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ ;  $\text{YVO}_4:\text{Sm}$ ;  $\text{YVO}_4:\text{Dy}$ ;  $\text{LaPO}_4:\text{Eu}$ ;  $\text{LaPO}_4:\text{Ce}$ ;  $\text{LaPO}_4:\text{Ce,Tb}$ ;  
 $\text{ZnS}:\text{Tb}$ ;  $\text{ZnS}:\text{TbF}_3$ ;  $\text{ZnS}:\text{Eu}$ ;  $\text{ZnS}:\text{EuF}_3$ ;  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ ;  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ ;  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}$ ;  
 $\text{SiO}_2:\text{Dy}$ ;  $\text{SiO}_2:\text{Al}$ ;  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}$ ;  $\text{CdS}:\text{Mn}$ ;  $\text{ZnS}:\text{Tb}$ ;  $\text{ZnS}:\text{Ag}$ ;  $\text{ZnS}:\text{Cu}$ ;  
 20  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$ ;  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ ;  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ ; oder  $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ .

Eine dritte Auswahlliste für die dotierten Nanopartikel ist wie folgt definiert:

- 25  $\text{MgF}_2:\text{Mn}$ ;  $\text{ZnS}:\text{Mn}$ ;  $\text{ZnS}:\text{Ag}$ ;  $\text{ZnS}:\text{Cu}$ ;  $\text{CaSiO}_3:\text{A}$ ;  $\text{CaS}:\text{A}$ ;  $\text{CaO}:\text{A}$ ;  
 $\text{ZnS}:\text{A}$ ;  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{A}$  oder  $\text{MgF}_2:\text{A}$ , wobei A ein Element der Lanthaniden  
 ist.

- Ein zweiter Aspekt der vorliegenden Erfindung ist dadurch ge-  
 30 kennzeichnet, daß in dem erfindungsgemäßen Herstellungsver-  
 fahren Metallchloride zur Gewinnung des kationischen Bestand-

- 12 -

teils des Wirtsmaterials, oder ein Phosphatsalz zur Gewinnung seines anionischen Bestandteils verwendet werden, und ein Säurefänger, bevorzugt ein Amin, besonders bevorzugt Trioctylamin ( $C_{24}H_{51}N$ ) zur Synthese hinzugefügt wird. Verwendet man  
5 statt der im Stand der Technik beschriebenen Nitratsalze Chloridsalze, kann die Ausbeute des Materials, bezogen auf die Menge der eingesetzten Metallsalze um mehr als 70 % auf ca. 80% gesteigert werden, was ein Herstellungsverfahren im industriellen Maßstab ermöglicht

10

Damit läßt sich insbesondere ein Wirtsmaterial mit einem metallischen Kation und Phosphor als Bestandteil des anionischen Teils des Wirtsgitters in vorteilhafter Weise herstellen.

15

Gemäß dem zweiten Aspekt der vorliegenden Erfindung können die folgenden chemischen Substanzen in bevorzugter Weise als Lösungsmittel bei der Gewinnung der erfindungsgemäßen Nanopartikel verwendet werden:

20

Phosphorsäureamid, bevorzugt Hexamethylphosphorsäuretriamid, ein Phosphoramidoxid, bevorzugt Tris-(dimethylamino)-phosphinoxid, Trisethylhexylphosphat, Trial kylphosphin, insbesondere bevorzugt Trioctylphosphin, hier auch als TOP abgekürzt, und bevorzugt Trioctylphosphinoxid, hier auch als TOPO abgekürzt, beide kommerziell erhältlich von der Firma Sigma Aldrich Chemie GmbH, Deisenhofen, Deutschland, Phosphoramid, bevorzugt Tris-(dimethylamino)-phosphin, Phosphoramidoxid, bevorzugt Tris-(dimethylamino)-phosphinoxid.

30

- 13 -

Die vorgenannten, bevorzugten Lösungsmittel können in vorteilhafter Weise zur Gewinnung von  $\text{LaPO}_4$  als besonders bevorzugtem Wirtsmaterial herangezogen werden. Ein  $\text{LaPO}_4$  Wirtsgitter kann in bevorzugter Weise derart dotiert werden, daß als

5 Dotierung zwei Elemente in unterschiedlichen relativen Konzentrationen zueinander verwendet werden, wobei das eine Dotierelement ein lokales Maximum des Absorptionsspektrums für Licht, bevorzugt UV-Licht besitzt, und das andere Dotierelement ein Fluoreszenzemissionsspektrum hat, das mindestens ein

10 lokales Maximum aufweist, das einen Abstand  $\Delta\lambda/\lambda$  vom Absorptionsmaximum des ersten Dotierelements von wenigstens 4%, bevorzugt von mehr als 20% aufweist.

Durch eine solche Maßnahme kann sichergestellt werden, daß

15 die dotierten Nanopartikel durch nicht sichtbares Licht angeregt werden und Fluoreszenzstrahlung im sichtbaren Bereich des Lichts abgeben. Somit stört das Anregungslicht nicht das emittierte Fluoreszenzlicht. Eine solche Maßnahme empfiehlt sich insbesondere im Bereich von Sicherheitsmarkierungen, auf

20 die weiter unten näher eingegangen wird. Durch geschickte Wahl der Dotanden kann außerdem ein ganz spezieller Anregungsspektralbereich gewählt werden, beispielsweise im UV-C-Bereich um 250 Nanometer herum.

25 Das mit der Verwendung des vorerwähnten TOP/TOPO als Lösungsmittel verbesserte Verfahren kann zur Gewinnung des besonders bevorzugten  $\text{LaPO}_4$  als Wirtsmaterial herangezogen werden, das mit einem ersten absorbierenden Dotanden als Sensibilisator, besonders bevorzugt  $\text{Ce}^{3+}$  als selektiver UV-C Absorber, und einem

30 emittierenden zweiten Dotierungsmaterial, besonders bevorzugt  $\text{Tb}^{3+}$  dotiert wird.

- 14 -

Wenn als Lösungsmittel TOP und/ oder TOPO verwendet wird, und eine Dotierung mit Terbium im Bereich 0,5 bis 30 Molprozent, bevorzugt 5 bis 25 Molprozent und besonders bevorzugt 13 bis 5 17 Molprozent erfolgt, wobei zwischen Lanthan und Cer entsprechend ein Molverhältnis im Verhältnis von 0.13 bis 7.5, bevorzugt von 0.25 bis 4, und besonders bevorzugt zwischen 0.9 bis 1.1 vorliegt, und Metallchloridsalze als Metallquelle dienen, dann lassen sich qualitativ hochwertig fluoreszieren- 10 de Nanopartikel herstellen, die insbesondere für Hochsicherheitsmarkierungen vorteilhaft verwendbar sind.

Wird TOP und/ oder TOPO als Lösungsmittel während des Herstellungsverfahrens verwendet, so ergeben sich gegenüber Phosphorsäureestern die Vorteile einer höheren Herstellungstemperatur, von ca. 530 bis ca. 620 Kelvin, einer damit verbundenen besseren Einbindung der Dotierungssubstanz und einer daraus resultierenden höheren Intensität des emittierten Lichts, was ein entscheidender Faktor für die Anwendbarkeit eines 20 Fluoreszenzmarkers ist. Ausserdem kann bei hohen Synthesetemperaturen auch ein Wirtsgitter erfolgreich dotiert werden, selbst wenn die Atomgröße der Dotanden nur schlecht zur Ionen- gröÙe der Wirtskationen paÙt. Somit können gezielt diverse Fluoreszenzfarben erzeugt werden.

25

Unmittelbar nach Herstellung ist die Oberfläche der Nanopartikel von einer Hülle bestehend aus Lösungsmittelresten, insbesondere aus Trioctylphosphin, hier auch als TOP abgekürzt, und Trioctylphosphinoxid, hier auch als TOPO abgekürzt, umgeben. Dies ermöglicht einen vereinfachten Umgang mit den Nano- 30 partikeln im Anschluß an deren Herstellung, da durch diese

- 15 -

Oberflächenmoleküle (Lösungsmittelreste) eine verbesserte Löslichkeit in handelsüblichen Lösungsmitteln vermittelt wird, ohne die Teilchen in einem zweiten aufwendigen Schritt chemisch zu verändern.

5

Der aus dem Verfahren gewonnene Nanopartikelstoff kann nach Ausfällen und Trocknen, beispielsweise durch Heißluft als weich zerbröselbares, sehr feinkörniges Pulverkonzentrat vorliegen, das dann seinerseits in eine Vielzahl von Trägerstoffen eingebettet werden kann, je nachdem, wie es der jeweilige Anwendungsfall erfordert. Damit können die Nanopartikel in Folien eingearbeitet werden, beispielsweise bei Aluminiumfolien durch Einwalzen, oder bei Polymerfolien, etwa aus Polyethylen oder Polypropylen, etc., durch Einbringen im flüssigen Polymerzustand.

15

Der erfindungsgemäße Stoff ist anorganisch und daher resistent gegen Ausbleichen. Damit ist er auch unter extremen Bedingungen wie Temperaturen von nahe 0 (Null) Kelvin bis ca. 400 Kelvin mit guter Ausbeute, ohne den Verbund mit einem weiteren Schutzmaterial sowie in organischen und wäßrigen Lösungsmitteln einsetzbar.

20

Es tritt keine Konzentrationslöschung bei hohen Partikelkonzentrationen im Gegensatz zu organischen Fluoreszenzmarkern auf.

25

Das Material kann durch nachträgliche chemische Modifikation der Oberfläche an die Lösungsbedingungen in verschiedenen Lösungsmitteln angepaßt werden.

30



- 16 -

Der aus dem Verfahren gewonnene Nanopartikelstoff kann desweiteren als Kolloid in einer Trägerflüssigkeit, insbesondere in einem Lack oder einer Farbenflüssigkeit vorliegen, oder als Feinstaub / Aerosol in einem Trägersaerosol oder Gas.

5

Der aus Sicht der Anwendung wesentliche Kernpunkt der vorliegenden Erfindung ist die Art des emittierten Lichtes der erfindungsgemäß hergestellten Nanopartikel. Die Emissionslinien, d.h., die Wellenlängenverteilung des emittierten Lichts  
10 der oben beschriebenen Dotierungsatome aus den Seltenerdelementen sind äußerst schmal und liegen im Gegensatz zum Anregungslicht im sichtbaren Bereich.

Daraus folgt eine charakteristische Eigenschaft des jeweiligen Nanopartikeltyps, die sich aus der spezifischen Farbe und  
15 der spezifischen Halbwertsbreite des emittierten Lichts des oder der - einer Mehrzahl von - gezielt auswählbaren Emitterdotanden ergibt. Diese Eigenschaften sind derzeit mit keinem anderen Material außer den beanspruchten seltenerd-dotierten  
20 Substanzen erreichbar. Auch die gezielt ausübbare Auswahl des Absorptionsdotanden, wie oben bevorzugt mit dem Element Cer erwähnt, ergänzt die Originalität im Sinne einer Unverwechselbarkeit mit anderen fluoreszierenden Substanzen. Diese Tatsache kann in vorteilhafter Weise bei Hochsicherheitsmarkierungen  
25 ausgenutzt werden.

Gemäß einem dritten Aspekt der vorliegenden Erfindung können nun die als sogenannte Phosphore, siehe "Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, WILEY - VCH, 6th Edition, 1999,  
30 Electronic Release, Luminescent Materials: 1 Inorganic Phosphors", bekannten Verbindungen nicht mehr nur wie im Stand

- 17 -

der Technik als Makromaterial - auch als sogenanntes bulk Material bezeichnet - hergestellt werden, sondern auch als Nanopartikel auf einfache Weise, da ohne Autoklaven, und damit wirtschaftlich hergestellt werden.

5

Im wesentlichen unterbleiben dabei die für eine Dotierung von Nanopartikeln notwendigen und spezifischen Arbeitsschritte. Für den Rest des Verfahrens - Synthese in organischem Lösungsmittel aus den Ausgangsstoffen, wie sie vorher beschrieben wurden, kann daher auf die Beschreibung des Herstellungsverfahrens für die anorganisch dotierten Nanopartikel verwiesen werden.

10 Daraus ergibt sich eine neue Verwendungsmöglichkeit dieser Menge von Stoffen - oben als Phosphore bezeichnet - als Nanopartikel insbesondere zur Markierung von Gegenständen, und zwar mit oder ohne eigenständige Dotierung.

20 Dabei können Größenbereiche der Nanopartikel von 1 nm bis etwa 1000 nm gezielt herbeigeführt werden, insbesondere unter Ausschluß von Sauerstoff oder Wasser oder Wasserdampf während der Synthese. Dabei liegt erfindungsgemäß eine enge Größenverteilung vor, wie nachfolgend näher erläutert wird.

25 Unter Verwendung von TOP und /oder TOPO als Lösungsmittel ist eine sehr einheitliche Größe der Nanopartikel erreichbar. Sogar homogen kleine Nanopartikel sind herstellbar in einem Größenbereich von 1 bis 8 nm, bevorzugt in einem Mittenbereich von 4-5 nm, mit einer Standardabweichung geringer als 30  
30 %, bevorzugt geringer als ca. 10%. Damit können die Nanopartikel in sehr fein strukturierte Trägermaterialien eingebaut

- 18 -

werden, ohne die Trägerstruktur merkbar zu verändern, so wie es der jeweilige Anwendungszweck gerade erfordert, z.B., bei der Einbettung in sehr dünne und/ oder sehr weiche Polymerfolien.

5

Durch die oben erwähnte Möglichkeit, die Familie der Phosphore als Nanoteilchen herzustellen, eröffnet sich erfindungsgemäß insbesondere die Verwendung von Phosphoren, insbesondere Phosphate enthaltenden Nanopartikeln, bevorzugt die Verwendung von dotierten Nanopartikeln, und besonders bevorzugt, die oben beschriebenen, anorganisch dotierten Nanopartikel als Fluoreszenzmarker im allgemeinen, um beliebige Gegenstände, insbesondere Informationsträger wie etwa CDs, Computerbauteile, Fahrzeugbauteile, Motorenteile, Dokumente, Schließanlagen, Diebstahlsicherungseinrichtungen, für sichtbares Licht transparente Gegenstände, etwa Fensterscheiben, Brillengläser, Kontaktlinsen oder transparente Schirme zu kennzeichnen, und im Besonderen in dem Bereich der Hochsicherheitsmarkierung, wie es z.B. bei Geldscheinen, Schecks und Scheckkarten sowie Kunstgegenständen und Schmuck erforderlichlich bzw. wünschenswert ist.

10  
15  
20

Durch Einbettung der oben genannten Gruppen von Nanopartikeln oder diese tragende Nanopartikelträgerstoffe in Markierungsgegenstände, sei es als Beschichtung oder Folienüberzug, oder als aufgetragene Lackierung können erfindungsgemäß beliebige Gegenstände je nach den Erfordernissen des Einzelfalles herstellungstechnisch günstig markiert werden, ohne das äußere Erscheinungsbild des Gegenstands oder dessen Haptik oder andere gegenstandsbezogenen Eigenschaften zu stören.

25  
30

- 19 -

In bevorzugter Weise sind die Nanopartikel derart in den Markierungsgegenstand inkorporiert oder mit ihm verbunden, dass die erfindungsgemäßen Partikel oder erfindungsgemäße Substanz durch vorbestimmbare Energiezufuhr, bevorzugt durch eine  
5 elektromagnetische Bestrahlung, insbesondere Strahlung mit einer Wellenlänge kleiner als 300 nm, oder durch Bestrahlung mit Teilchen oder Elektronen, anregbar ist, und eine extern vom Gegenstand nachweisbare Fluoreszenzemission, bevorzugt im sichtbaren Bereich des Lichts, oder im UV- oder nahen IR-  
10 Bereich (NIR) bewirkt.

Dabei kann im Grundsatz ein oder mehrere Nanopartikeltypen so gewählt werden, daß die an die Markierung gestellten, speziellen Anforderungen erfüllt sind. Insbesondere können ein  
15 oder mehrere Anregungsspektralbereiche von ihrer Lage im Spektrum und von ihrer Bandbreite her bewußt ausgewählt werden. Ebenso kann das Fluoreszenzspektrum gezielt ausgewählt werden, einfarbig, mehrfarbig, sichtbar (VIS), oder nicht sichtbar und nur durch gezielte Hilfsmittel detektierbar,  
20 etc..

Außerdem können Flüssigkeiten und Gase zum Zwecke der Prüfung, ob ein solcher Stoff irgendwo vorhanden ist oder nicht, markiert werden, wenn der NPTS in das betreffende Medium eingebracht wird. Das kann im Zuge von Sicherheitsüberprüfungen,  
25 wie bei Reißprüfungen bei Flugzeugen, Pipelines, Wasserleitungen und anderen, Flüssigkeiten führenden Systemen relevant sein. Der Vorteil liegt dabei in den speziellen unverwechselbaren Eigenschaften des Materials, wodurch das Prüfmedium gut  
30 verfolgbar ist.

- 20 -

Das Material ist vollständig transparent, streufrei und farblos und kann damit überall unerkannt appliziert werden.

Auch im Bereich der Produktrückführung vom Verbraucher zum  
5 Hersteller und der damit verbundenen notwendigen eindeutigen  
Kennzeichnung durch den Hersteller empfiehlt sich eine Kennzeichnung, die für den Normalbetrachter nicht sichtbar ist, sondern erst nach einer Anregung durch besondere Energieformen, wie etwa UV-C-Licht mit beispielsweise 250 nm Wellenlänge.  
10 ge.

Im Bereich der Hochsicherheitsmarkierung kann das Material - wenn gewünscht und derartig hergestellt, beispielsweise im Falle einer Cer/Terbium Dotierung von  $\text{LaPO}_4$  nur mit einer  
15 speziellen UV-C-Lampe von 255 nm Wellenlänge zur Fluoreszenz angeregt und eine entsprechende Markierung sichtbar gemacht werden. Sogenannte Schwarzlichtlampen, deren Emission bei 366 nm liegt, sind für eine solche Anregung ungeeignet.

20 Eine solche Verwendung kann beispielsweise durch Einbindung des Markerstoffs in ein im Anregungsspektralbereich offenes, d.h., transparenten Material, bevorzugt in ein im UV-C Bereich (Wellenlänge  $< 300$  nm) offenes Polymer, wie es z.B. bei handelsüblichem Polypropylen oder Polyethylen etc. der Fall  
25 ist. Ebenso können Metallfolien verwendet werden, sofern sie dieser Bedingung genügen. Je geringer die Dicke der Folie, umso weniger wichtig wird dieses Kriterium, da bei extrem dünnen Folien die eingebetteten Nanopartikel sehr oberflächennah liegen, so daß praktisch immer eine gewisse Anregung  
30 stattfinden kann.

- 21 -

Anregungswellenlänge und Emissionswellenlänge liegen in vorteilhafter Weise bei Verwendung eines passenden Dotierungspärchens bis zu 400 nm auseinander. Das ermöglicht eine unverwechselbare Detektion der Emissionswellenlänge ohne störendes Anregungslicht. Dabei ist eine Anregung im UV-C-Bereich bei etwa 255 nm oder eine im Infrarotbereich bevorzugt, da sie beide nicht in dem sichtbaren Bereich liegen und relativ einfach in der Handhabung sind.

Es lassen sich auch Druckmedien, also etwa Papier, Folien, etc., mit den erfindungsgemäßen Nanopartikeln etwa unter Verwendung entsprechender Schablonen und Aufsprühen einer Trägerflüssigkeit versehen, die erst nach erfolgter Anregung entsprechende Muster, Bilder, etc., bestimmter Art farbig oder mehrfarbig zeigen, die vorher unsichtbar sind.

Im Bereich der Optoelektronik können selbst Photozellen und andere lichtsensible Bauteile mit der erfindungsgemäßen Substanz beschichtet werden, da die Fluoreszenz erst in einem Bereich außerhalb des Normalbetriebs des Bauteils auftritt, ohne den Normalbetrieb zu stören.

Damit ein Authentifizierungsnachweis für eine Markierung nicht durch manuelle, aufwendige Spektralanalyse erfolgen muß, wird erfindungsgemäß folgendes und in vorteilhafter Weise automatisierbares Detektionsverfahren vorgeschlagen, um schnell und einfach zu erkennen, ob eine bestimmte Probe oder Probesubstanz mit einem vorgegebenen Nanopartikeltyp markiert ist oder nicht:

- 22 -

Das erfindungsgemäße Detektionsverfahren zur Erkennung der Fluoreszenz einer Probesubstanz als übereinstimmend mit einem vorgegebenen Nanopartikeltyp (Referenzsubstanz) erfordert in seiner einfachsten Variante einen Fluoreszenzemissionshaupt-  
5 peak der dem für den Nanopartikeltyp charakterischen Emitterdotanden entspricht. Das Detektionsprinzip besteht im Wesentlichen aus der Anwendung von bis zu drei Interferenzfiltern, die speziell für eine bestimmte Wellenlänge offen sind. Da das Emissionslicht ausgesprochen schmalbandig ist, erfolgt  
10 die Erkennung über eine Vergleichsmessung in engem Abstand. Mißt die Apparatur ca 1-10 nm links und rechts neben der Emissionshauptlinie mehr als 10 - 50 % bevorzugt mehr als 5 - 20 % der Intensität der Hauptide, so liegt eine Fälschung vor. Diese einfache Verfahrensvariante enthält dann die folgenden, wesentlichen Schritte:

Anregen der Substanz mit einem für den vorgegebenen Nanopartikeltyp als erfolgreich bekannten Anregungsspektrum, wie weiter oben bereits erwähnt wurde,

20

Filtern des Hauptpeakspektralbereichs, beispielsweise mit einem geeignet eingerichteten Interferenzfilter,

Filtern wenigstens eines Nebenspektralbereichs neben dem  
25 Hauptpeak, bei dem für den vorgegebenen Nanopartikeltyp höchstens geringe Intensität erwartet wird, beispielsweise ebenfalls mit einem entsprechend eingestellten Interferenzfilter,

Quantifizieren der gefilterten Strahlungsintensitäten in den  
30 vorgegebenen Spektralbereichen, beispielsweise mit einer Mehrzahl von photosensitiven Elementen, beispielsweise Photo-

- 23 -

zellen, von denen jeweils eine optisch direkt einem jeweiligen Interferenzfilter gekoppelt ist, und

5 Feststellen der Relation der gefilterten Strahlungsintensitäten zueinander, beispielsweise durch Auswertung des von der Photozelle kommenden Signals,

10 Anerkennen der Probesubstanz als übereinstimmend mit dem vorgegebenen Nanopartikeltyp, wenn die eine oder mehreren Relationen Nebenspektralbereichsstrahlung zu Hauptpeakstrahlung kleiner ist (sind) als ein entsprechender, vorgegebener Schwellwert.

15 In vorteilhafter Weise kann die vorab bekannte und somit definierte Halbwertsbreite eines Hauptpeaks der Referenzsubstanz herangezogen werden, um die Schärfe des Referenzpeaks zu definieren, und um den oben erwähnten Schwellwert als Authentizitätserfordernis zu bestimmen.

20 Wenn der Nebenbereich nur auf einer Seite vom Hauptpeak erfasst wird, gibt es einen Schwellwert, oder im allgemeinen zwei, wenn beiderseitig vom Hauptpeak Nebenbereiche erfasst werden. Ist der Peak ausreichend symmetrisch, kann ein einziger Schwellwert genügen.

25

In vorteilhafter Weise werden ausser dem Hauptpeak zwei oder mehr Nebenspektralbereiche gefiltert und ausgewertet. Dies kann zu einer erhöhten Sicherheit der Detektion beitragen.

30 Der Vorteil an den beiden vorgenannten Varianten besteht darin, daß der Signalerfassungs- und Auswerteaufwand nur gering



- 24 -

ist, denn das von der Photozelle kommende Signal läßt sich leicht und billig digitalisieren und computergestützt auswerten.

- 5 In einer weiteren Variante des Detektionsverfahrens wird ein gegebenenfalls vorhandenes, besonderes Bild, etwa barcodes oder komplexere Abbildungen oder Muster der Fluoreszenzstrahlungsquelle zusätzlich beispielsweise durch eine CCD Kamera erfasst und durch entsprechende Bildverarbeitungslogik vom
- 10 Stand der Technik ausgewertet. Hierdurch lassen sich die Anforderungen an Fälschungssicherheit im Bereich von Hochsicherheitsmarkierungen erhöhen, denn zusätzlich zu der spektralen Übereinstimmung muß noch das Muster mit einem separat gespeicherten Referenzmuster übereinstimmen, damit das Ver-
- 15 fahren die Markierung der Probesubstanz als authentisch mit der der Referenzsubstanz anerkennt.

Die dem Verfahren entsprechende Detektionsvorrichtung ergibt sich vom Aufbau her im wesentlichen aus den funktionalen

20 Merkmalen, wie sie oben beschrieben wurden. Auch tragbare Detektoren können hergestellt werden, da sämtliche Elemente des Detektionssystems klein und leicht herstellbar bzw. bis auf Programmierlogik für die Signalauswertung kommerziell erwerblich sind.

25

Neben der oben erwähnten Verwendungsmöglichkeit für Markierungszwecke kann die erfindungsgemäßen Stoffe als Schutzschicht gegen harte UV-Strahlung und als Wandler derselben in sichtbares Licht verwendet werden, sofern sie im harten UV-

30 Bereich Energie aufnehmen und im sichtbaren Bereich abgeben.

- 25 -

Damit kann die Empfindlichkeit kommerzieller Detektoren in diesem Energiebereich deutlich gesteigert werden.

5 In Verwendung mit Sonnenkollektoren - beispielsweise, wenn die lichtaufnehmende Fläche eine erfindungsgemäße Beschichtung mit den o.g. Wandlereigenschaften besitzt - kann harte UV-Strahlung in visuelles Licht umgewandelt und damit zu einer Steigerung des Kollektorwirkungsgrades beitragen werden.

## 10 ZEICHNUNGEN

Ausführungsbeispiele der Erfindung sind in den Zeichnungen dargestellt und in der nachfolgenden Beschreibung näher erläutert.

15

Es zeigen:

Fig. 1 ein schematisches Blockschaltbild für eine erfindungsgemäße Ausführungsform einer Detektorvorrichtung gemäß einer einfacheren Form;

20

Fig. 2 ein Blockschaltbild nach Fig. 1 für eine komplexere Ausführungsform;

25 Fig. 3 schematisch ein Emissionsspektrum einer Referenzsubstanz und einer Probesubstanz, sowie Meßpunkte bei der Detektionsauswertung;

Fig. 4 schematisch Oberflächenmoleküle eines dotierten Nanopartikels nach dem Herstellungsverfahren in

30

- 26 -

TOP/TOPO Lösungsmittel;

Fig. 5 zeigt beispielhaft das Absorptions-  
(Anregungswellenlänge) und Fluoreszenzspektrum  
5 (Emissionswellenlänge) von  $\text{LaPO}_4\text{Ce:Tb}$  in  $\text{CHCl}_3$ ;

#### BESCHREIBUNG DER AUSFÜHRUNGSBEISPIELE

Im folgenden wird zunächst eine detaillierte Beschreibung ei-  
10 ner bevorzugten Ausführungsform für ein erfindungsgemäßes  
Herstellungsverfahren für die beispielhafte Herstellung von  
 $\text{LaPO}_4\text{Ce:Dy}$  gegeben.

a) In einem ersten 50 ml fassenden Hauptkolben mit Intensiv-  
15 kühler, Temperaturfühler mit angeschlossenen Heizpilz werden  
20 ml kommerziell erwerbbares TOP (90%) eingefüllt und bei  
ca. 323 Kelvin (K) während einer Stunde unter Rühren evaku-  
iert.

20 b) In einem zweiten Kolben werden 2g TOPO und 2,3 ml TOP ver-  
mischt und das TOPO unter leichtem Erwärmen geschmolzen, so  
daß eine homogene Mischung entsteht.

c) In einem dritten Kolben werden die Salze  $\text{LaCl}_3$  (0,001  
25 mol),  $\text{CeCl}_3$  (0,0012 mol) und  $\text{DyCl}_3$  (0,00024 mol) mit 3 ml  
Methanol gelöst und anschließend in die TOP/TOPO - Mischung  
überführt.

d) Danach werden 0,0028 mol  $\text{H}_3\text{PO}_4$  in den oben genannten 50 ml  
30 fassenden Kolben gegeben und bei 323 Kelvin unter Vakuum ge-  
rührt.

- 27 -

e) Dann wird das Methanol aus der Salz-, TOP/TOPO-, Methanol - Mischung unter Vakuum bei Raumtemperatur abdestilliert und die verbleibende Lösung in den ersten Kolben überführt.

5

f) Anschließend wird die Temperatur auf 533 Kelvin erhöht und über Nacht gerührt. Die so entstandenen Nanopartikel können dann in 30 ml Toluol gelöst und mit 20 ml Methanol gefällt werden.

10

Es ergibt sich eine Substanz, die dann beispielsweise unter

g) kontrollierter Zuführung von Warmluft, etwa von 310 Kelvin getrocknet werden kann, so dass sich eine Trockensubstanz ergibt.

15 h) Optional kann die Trockensubstanz zu einem feinen Staub mittels druck-kontrolliertem Reibens zerbröseln werden, um auch einen Feinstaub gewünschter Korngröße zu erhalten.

Im folgenden wird eine Beschreibung einer bevorzugten Ausführungsform für ein erfindungsgemäßes Herstellungsverfahren für die beispielhafte Herstellung von  $\text{LaPO}_4\text{Ce:Tb}$  gegeben:

20 a) In einem 50 ml Hauptkolben mit Intensivkühler, Temperaturfühler mit angeschlossenen Heizpilz werden 20 ml Trisethylhexylphosphat eingefüllt und bei ca. 323 K 1h unter Rühren evakuiert.

25 b) In einem zweiten Kolben werden 10 ml Trisethylhexylphosphat und 3,2 ml Trioctylamin vermischt und mit 0,0028 mol  $\text{H}_3\text{PO}_4$  versetzt.

30 c) In einem dritten Kolben werden die Salze  $\text{LaCl}_3$  (0,001 mol),  $\text{CeCl}_3$  (0,0012 mol) und  $\text{TbCl}_3$  (0,00024 mol) mit 3 ml

- 28 -

Methanol gelöst und anschließend in den Hauptkolben überführt.

d) Haben sich die Metallsalze in Methanol vollständig gelöst, wird die Mischung in den Hauptkolben überführt und das  
5 Methanol bei 323 K abdestilliert.

e) Danach wird die Phosphorsäure enthaltende Lösung dazugegeben und der Kolben über Nacht bei Temperatur von 473 K gerührt. Wenn die Innentemperatur auf 448 K gefallen ist, wird

10 f) die Reaktion abgebrochen und

g) die so entstandenen Nanoteilchen können mit einem 4 fachen Überschuß an Methanol (80 ml) aus der Lösung gefällt werden.

15 Im folgenden werden weitere Beschreibungen zur Synthese einiger beispielhaft ausgewählter erfinderischer Substanzen gegeben: Ergänzend zu den hier gegebenen Beschreibungen kann die Offenbarung der folgenden Publikationen für Gallate bzw. Aluminate herangezogen werden:

20

"Synthesis of Rare Earth Gallium Garnets by the Glycothermal Method", by Inoue, M. et al., in Journal of the American Ceramic Society, Vol. 81 No.5, pp1173 - 1183;

25 "Synthese of submicron spherical crystals of gadolinium garnets by the glycothermal method", by Inoue, M. et al., in Journal of Materials Science Letters 14 (1995), pp.1303 - 1305;

- 29 -

"Synthesis of Yttrium Aluminium Garnet by the Glycothermal Method", by Inoue, M. et al., in Communications of the American Society, Vol. 74, No.6, pp1452 - 1454; und

- 5 "Reactions of rare earth acetates with aluminium isopropoxide in ethylene glycol: Synthesis of the garnet and monoclinic phases of rare earth aluminates", by Inoue, M. et al., in Journal of Materials Science 33 (1998), pp 5835 - 5841.

10 Synthese von  $Y_3Al_5O_{12}$ :Eu-Nanoteilchen:

- 4.26 g (20.8 mmol) Aluminiumisopropoxid, 4.15 g (11.875 mmol) Yttriumacetat  $\cdot 4 H_2O$  und 250 mg (0.625 mmol) Europiumacetat  $\cdot 4 H_2O$  mit 100 ml 1,6-Hexandiol in ein Glas für den Autokla-
- 15 ven überführen. Das Glas in den Autoklaven stellen und mit einer Glaskappe lose verschließen. Zum Wärmetransport 50 ml 1,6-Hexandiol in den Raum zwischen Autoklavenwand und Glas geben. Anschließend Autoklaven schließen, zweimal sorgfältig evakuieren und jeweils mit Stickstoff oder Argon (oder ein
- 20 anderes Edelgas) befüllen. Schließlich den Autoklaven auf 573 K hochheizen und 4 Stunden bei dieser Temperatur halten. Den Autoklaven abkühlen lassen, den Überdruck ablassen, dann erst öffnen. Den Inhalt des Glases in 100-250 ml Isopropanol auflösen. Den Niederschlag abzentrifugieren und mehrmals mit
- 25 Isopropanol waschen. Anschließend mit dest. Wasser waschen, bis Peptisation (= kleine Teilchen lösen sich wieder) einsetzt. Die kolloidale Lösung 60 min bei 12000 g zentrifugieren und den Niederschlag der  $Y_3Al_5O_{12}$ :Eu-Nanoteilchen durch Dekantieren vom Überstand trennen.

- 30 -

Die Reaktion funktioniert auch mit 1,4-Butandiol statt 1,6-Hexandiol, aber die Ausbeute an kleinen Teilchen wird schlechter.

5

Synthese von  $Y_3Al_5O_{12}$ :Nd Nanoteilchen (nicht sichtbare, infrarote Lumineszenz):

4.26 g (20.8 mmol) Aluminiumisopropoxid, 4.15 g (11.875 mmol)  
10 Yttriumacetat  $\cdot$  4  $H_2O$  und 215 mg (0.625 mmol) Neodym(III)acetat  $\cdot$  1,5  $H_2O$  mit 100 ml 1,6-Hexandiol in ein Glas für den Autoklaven überführen. Das Glas in den Autoklaven stellen und mit einer Glaskappe lose verschließen. Zum Wärmetransport 50 ml 1,6-Hexandiol in den Raum zwischen Autokla-  
15 venwand und Glas geben. Anschließend Autoklaven schließen, zweimal sorgfältig evakuieren und jeweils mit Stickstoff oder Argon (oder ein anderes Edelgas) befüllen. Schließlich den Autoklaven auf 573 K hochheizen und 4 Stunden bei dieser Temperatur halten. Den Autoklaven abkühlen lassen, den Überdruck  
20 ablassen, dann erst öffnen. Den Inhalt des Glases in 100-250 ml Isopropanol auflösen. Den Niederschlag abzentrifugieren und mehrmals mit Isopropanol waschen. Anschließend mit dest. Wasser waschen, bis Peptisation (= kleine Teilchen lösen sich wieder) einsetzt. Die kolloidale Lösung 60 min bei 12000 g  
25 zentrifugieren und den Niederschlag der  $Y_3Al_5O_{12}$ :Nd-Nanoteilchen durch Dekantieren vom Überstand trennen.

Die Reaktion funktioniert auch mit 1,4-Butandiol statt 1,6-Hexandiol, aber die Ausbeute an kleinen Teilchen wird  
30 schlechter.

- 31 -

Synthese  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  Nanoteilchen (grüne Lumineszenz)

4.26 g (20.8 mmol) Aluminiumisopropoxid, 4.15 g (11.875 mmol) Yttriumacetat  $\cdot$  4  $\text{H}_2\text{O}$  und 215 mg (0.625 mmol)  $\text{Ce}(\text{III})$ acetat  
5  $\cdot$  1,5  $\text{H}_2\text{O}$  mit 100 ml 1,6-Hexandiol in ein Glas für den Autoklaven überführen. Das Glas in den Autoklaven stellen und mit einer Glaskappe lose verschließen. Zum Wärmetransport 50 ml 1,6-Hexandiol in den Raum zwischen Autoklavenwand und Glas geben. Anschließend Autoklaven schließen, zweimal sorgfältig  
10 evakuieren und jeweils mit Stickstoff oder Argon (oder ein anderes Edelgas) befüllen. Schließlich den Autoklaven auf 573 K hochheizen und 4 Stunden bei dieser Temperatur halten. Den Autoklaven abkühlen lassen, den Überdruck ablassen, dann erst öffnen. Den Inhalt des Glases in 100-250 ml Isopropanol auflösen. Den Niederschlag abzentrifugieren und mehrmals mit  
15 Isopropanol waschen. Anschließend mit dest. Wasser waschen, bis Peptisation (= kleine Teilchen lösen sich wieder) einsetzt. Die kolloidale Lösung 60 min bei 12000 g zentrifugieren und den Niederschlag der  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ -Nanoteilchen durch Dekantieren vom Überstand trennen.  
20

Eigenschaften der Substanz: Sie ist gelb, nicht farblos; kann auch mit violettem Licht angeregt werden.

25 Die Reaktion funktioniert auch mit 1,4-Butandiol statt 1,6-Hexandiol, aber die Ausbeute an kleinen Teilchen wird schlechter.



- 32 -

Synthese von  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Tb}$ -Nanoteilchen

3.78 g (10.4 mmol)  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , 2.68 g (5.9375 mmol)  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  und 142 mg (0.3125 mmol)  $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  unter  
5 Rühren in 20 ml Wasser auflösen. Diese Lösung auf einen Satz in eine Lösung von 10 ml 25%iges Ammoniakwasser in 40 ml Wasser gießen (nicht umgekehrt!). Der pH-Wert muß größer als 10 sein, sonst noch konz. Ammoniak zugeben. Den Niederschlag abzentrifugieren, anschließend dekantieren. Den Niederschlag 5  
10 Mal in 50-100 ml Wasser und anschließend 5 Mal in 50-100 ml Methanol aufrühren, waschen, zentrifugieren und dekantieren. Den dekantierten, aber noch methanolfeuchten Niederschlag zusammen mit 100 ml geschmolzenem 1,6-Hexandiol in eine Rückflußapparatur geben. Unter Vakuum auf 373 K erhitzen, bis al-  
15 les Methanol und Wasser abdestilliert ist. Mit Inertgas (z.B. Stickstoff oder Argon) belüften und unter Inertgasstrom 16 Stunden unter Rückfluß kochen. Den Ansatz abkühlen lassen und in ein Glas für den Autoklaven überführen. Das Glas in den Autoklaven stellen und mit einer Glaskappe lose verschließen.  
20 Zum Wärmetransport 50 ml 1,6-Hexandiol in den Raum zwischen Autoklavenwand und Glas geben. Anschließend Autoklaven schließen, zweimal sorgfältig evakuieren und jeweils mit Stickstoff oder Argon (oder ein anderes Edelgas) befüllen. Schließlich den Autoklaven auf 573 K hochheizen und 4 Stunden  
25 bei dieser Temperatur halten. Den Autoklaven abkühlen lassen, dann den Inhalt des Glases in 100-250 ml Isopropanol auflösen. Den Niederschlag abzentrifugieren und mehrmals mit Isopropanol waschen. Anschließend mit dest. Wasser waschen, bis Peptisation (= kleine Teilchen lösen sich wieder) einsetzt.  
30 Die kolloidale Lösung 60 min bei 12000 g zentrifugieren und

- 33 -

den Niederschlag der  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Tb}$  Nanoteilchen durch Dekantieren vom Überstand trennen.

Die Reaktion funktioniert auch mit 1,4-Butandiol statt 1,6-Hexandiol, aber die Ausbeute an kleinen Teilchen wird schlechter.

Synthese von  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$ -Nanoteilchen:

- 10 3.90 g (10.4 mmol)  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ , 2.27 g (5.9375 mmol)  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  und 136 mg (0.3125 mmol)  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  unter Rühren in 20 ml Wasser auflösen. Diese Lösung auf einen Satz in eine Lösung von 10 ml 25%iges Ammoniakwasser in 40 ml Wasser gießen (nicht umgekehrt!). Der pH-Wert muß größer als 10  
15 sein, sonst noch konz. Ammoniak zugeben. Den Niederschlag abzentrifugieren, anschließend dekantieren. Den Niederschlag 5 Mal in 50-100 ml Wasser und anschließend 5 Mal in 50-100 ml Methanol aufrühren, waschen, zentrifugieren und dekantieren. Den dekantierten, aber noch methanolfeuchten Niederschlag zusammen mit 100 ml geschmolzenem 1,6-Hexandiol in eine Rückflußapparatur geben. Unter Vakuum auf 373 K erhitzen, bis alles Methanol und Wasser abdestilliert ist. Mit Inertgas (z.B. Stickstoff oder Argon) belüften und unter Inertgasstrom 16  
20 Stunden unter Rückfluß kochen. Den Ansatz abkühlen lassen und in ein Glas für den Autoklaven überführen. Das Glas in den Autoklaven stellen und mit einer Glaskappe lose verschließen. Zum Wärmetransport 50 ml 1,6-Hexandiol in den Raum zwischen Autoklavenwand und Glas geben. Anschließend Autoklaven schließen, zweimal sorgfältig evakuieren und jeweils mit  
25 Stickstoff oder Argon (oder ein anderes Edelgas) befüllen. Schließlich den Autoklaven auf 573 K hochheizen und 4 Stunden

- 34 -

bei dieser Temperatur halten. Den Autoklaven abkühlen lassen, dann den Inhalt des Glases in 100-250 ml Isopropanol auflösen. Den Niederschlag abzentrifugieren und mehrmals mit Isopropanol waschen. Anschließend mit dest. Wasser waschen, bis  
5 Peptisation (= kleine Teilchen lösen sich wieder) einsetzt. Die kolloidale Lösung 60 min bei 12000 g zentrifugieren und den Niederschlag der  $Y_3Al_5O_{12}$ :Nd-Nanoteilchen durch Dekantieren vom Überstand trennen.  
Die Reaktion funktioniert auch mit 1,4-Butandiol statt 1,6-  
10 Hexandiol, aber die Ausbeute an kleinen Teilchen wird schlechter.

#### Synthese von $Y_3Al_5O_{12}$ :Ce-Nanoteilchen:

15

3.90 g (10.4 mmol)  $Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$ , 2.27 g (5.9375 mmol)  $Y(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$  und 136 mg (0.3125 mmol)  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$  unter Rühren in 20 ml Wasser auflösen. Diese Lösung auf einen Satz in eine Lösung von 10 ml 25%iges Ammoniakwasser in 40 ml Wasser gießen (nicht umgekehrt!). Der pH-Wert muß größer als 10  
20 sein, sonst noch konz. Ammoniak zugeben. Den Niederschlag abzentrifugieren, anschließend dekantieren. Den Niederschlag 5 Mal in 50-100 ml Wasser und anschließend 5 Mal in 50-100 ml Methanol aufrühren, waschen, zentrifugieren und dekantieren.  
25 Den dekantierten, aber noch methanolfeuchten Niederschlag zusammen mit 100 ml geschmolzenem 1,6-Hexandiol in eine Rückflußapparatur geben. Unter Vakuum auf 373 K erhitzen, bis alles Methanol und Wasser abdestilliert ist. Mit Inertgas (z.B. Stickstoff oder Argon) belüften und unter Inertgasstrom 16  
30 Stunden unter Rückfluß kochen. Den Ansatz abkühlen lassen und in ein Glas für den Autoklaven überführen. Das Glas in den

- 35 -

Autoklaven stellen und mit einer Glaskappe lose verschließen.  
Zum Wärmetransport 50 ml 1,6-Hexandiol in den Raum zwischen  
Autoklavenwand und Glas geben. Anschließend Autoklaven  
schließen, zweimal sorgfältig evakuieren und jeweils mit  
5 Stickstoff oder Argon (oder ein anderes Edelgas) befüllen.  
Schließlich den Autoklaven auf 573 K hochheizen und 4 Stunden  
bei dieser Temperatur halten. Den Autoklaven abkühlen lassen,  
dann den Inhalt des Glases in 100-250 ml Isopropanol auflö-  
sen. Den Niederschlag abzentrifugieren und mehrmals mit Iso-  
10 propanol waschen. Anschließend mit dest. Wasser waschen, bis  
Peptisation (= kleine Teilchen lösen sich wieder) einsetzt.  
Die kolloidale Lösung 60 min bei 12000 g zentrifugieren und  
den Niederschlag der  $Y_3Al_5O_{12}$ :Ce-Nanoteilchen durch Dekantieren  
vom Überstand trennen.

15 Die Reaktion funktioniert auch mit 1,4-Butandiol statt 1,6-  
Hexandiol, aber die Ausbeute an kleinen Teilchen wird  
schlechter.

20 Synthese von  $Y_3Al_5O_{12}$ :Eu-Nanoteilchen:

3.90 g (10.4 mmol)  $Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$ , 2.27 g (5.9375 mmol)  
 $Y(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$  und 139 mg (0.3125 mmol)  $Eu(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$  unter  
Rühren in 20 ml Wasser auflösen. Diese Lösung auf einen Satz  
25 in eine Lösung von 10 ml 25%iges Ammoniakwasser in 40 ml Was-  
ser gießen (nicht umgekehrt!). Der pH-Wert muß größer als 10  
sein, sonst noch konz. Ammoniak zugeben. Den Niederschlag ab-  
zentrifugieren, anschließend dekantieren. Den Niederschlag 5  
Mal in 50-100 ml Wasser und anschließend 5 Mal in 50-100 ml  
30 Methanol aufrühren, waschen, zentrifugieren und dekantieren.  
Den dekantierten, aber noch methanolfeuchten Niederschlag zu-

- 36 -

sammen mit 100 ml geschmolzenem 1,6-Hexandiol in eine Rückflußapparatur geben. Unter Vakuum auf 373 K erhitzen, bis alles Methanol und Wasser abdestilliert ist. Mit Inertgas (z.B. Stickstoff oder Argon) belüften und unter Inertgasstrom 16

5 Stunden unter Rückfluß kochen. Den Ansatz abkühlen lassen und in ein Glas für den Autoklaven überführen. Das Glas in den Autoklaven stellen und mit einer Glaskappe lose verschließen.

Zum Wärmetransport 50 ml 1,6-Hexandiol in den Raum zwischen Autoklavenwand und Glas geben. Anschließend Autoklaven

10 schließen, zweimal sorgfältig evakuieren und jeweils mit Stickstoff oder Argon (oder ein anderes Edelgas) befüllen.

Schließlich den Autoklaven auf 573 K hochheizen und 4 Stunden bei dieser Temperatur halten. Den Autoklaven abkühlen lassen, dann den Inhalt des Glases in 100-250 ml Isopropanol auflö-

15 sen. Den Niederschlag abzentrifugieren und mehrmals mit Isopropanol waschen. Anschließend mit dest. Wasser waschen, bis Peptisation (= kleine Teilchen lösen sich wieder) einsetzt.

Die kolloidale Lösung 60 min bei 12000 g zentrifugieren und den Niederschlag der  $Y_3Al_5O_{12}$ :Eu-Nanoteilchen durch Dekantieren

20 vom Überstand trennen.

Die Reaktion funktioniert auch mit 1,4-Butandiol statt 1,6-Hexandiol, aber die Ausbeute an kleinen Teilchen wird schlechter.

25

Lumineszierendes und dotiertes Zinksilikat:

Vorschrift für mangan-dotiertes  $Zn_2SiO_4$  (3-at.%):

30 In ein verschließbares PE-Gefäß 2.885 g (9.7 mMol)  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  und 8 g NaOH-Plättchen geben, mit 80 ml Wasser versetzen

- 37 -

und verschlossen über Nacht rühren. In einem zweiten PE-Gefäß, 8 g NaOH-Plättchen in 80 ml Wasser auflösen. 1.042 g (5 mMol)  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  (Tetraethoxysilan) oder 0.761 g (5 mMol =  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$  (Tetramethoxysilan) dazugeben und das Reaktionsgemisch verschlossen über Nacht rühren. 48 mg (0.3 mMol)  $\text{KMnO}_4$  in wenig Wasser lösen. Alle drei Lösungen in den Autoklaven überführen, auf 190 ml auffüllen, den Autoklaven verschließen und 30 min Formiergas ( $\text{H}_2/\text{N}_2 = 10/90$  oder  $5/95$ ) durchblubbern. Bei 273 K unter Rühren (600 U/min) über Nacht erhitzen. Den erhaltenen Niederschlag abzentrifugieren und mit dest. Wasser waschen, bis Peptisation (= kleine Teilchen lösen sich wieder) einsetzt. Die kolloidale Lösung 60 min bei 12000 g zentrifugieren und den Niederschlag der Nanoteilchen durch Dekantieren vom Überstand trennen.

15

Lumineszierendes und dotiertes Bariumsilikat:

Vorschrift für blei-dotiertes  $\text{BaSiO}_3$  (2-at.%) :

20

In eine 100 ml PE-Flasche werden 1.042 g (5 mMol)  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  eingewogen. 65 mg (0.16 mMol)  $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  werden in einem Becherglas in einigen Tropfen Wasser gelöst und mit 30 ml 0.1 M  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung versetzt. Die klare Lösung wird zum Tetraethoxysilan gegeben. Das Becherglas wird mit weiteren 50 ml 0.1 M  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung gespült, die ebenfalls in die PE-Flasche gegeben werden. Die Lösung wird 60 min in der gut verschlossenen PE-Flasche gerührt. Anschließend wird die Suspension in ein Autoklavengefäß aus Teflon gefüllt und im Autoklaven bei Temperatur von 543 K unter Rühren über Nacht erhitzt. Den erhaltenen Niederschlag abzentrifugieren und zwei-

30

- 38 -

mal mit Wasser waschen. Anschließend mit dest. Wasser waschen, bis Peptisation (= kleine Teilchen lösen sich) einsetzt. Die kolloidale Lösung 60 min bei 12000 g zentrifugieren und den Niederschlag der Nanoteilchen durch Dekantieren vom Überstand trennen.

Lumineszierendes und dotiertes Calciumsilikat

10 Vorschrift für blei-dotiertes  $\text{CaSiO}_3$  (2-at.%) :

In einen 100 ml Erlenmeyerkolben 1.042 g (5 mMol)  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  einwiegen, mit 40 ml Ethanol auffüllen und rühren. 50 ml Wasser mit  $\text{HNO}_3$  auf pH 4.5 bringen und zur gerührten Lösung geben. Den Kolben verschließen und über Nacht rühren lassen. Wenn die Lösung klar geblieben ist, einen 250 ml-Rundkolben mit 40 ml Wasser füllen und hängen. Auf der Glaswand ründherum die Lage des Miniskus mit einem wasserfesten Schreiber markieren, das Wasser ausgießen und die Lösung aus dem Erlenmeyerkolben einfüllen. Bei 313 K Badtemperatur die Lösung am Rotationsverdampfer bis auf etwa 40 ml (Markierung !) einengen, so daß der Alkohol entfernt ist. 1.157 g (4.9 mMol)  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  und 33 mg (0.1 mMol)  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  in 30 ml Wasser lösen. Diese Lösung und die Silikat-Lösung vorsichtig mit verdünnter KOH auf pH 6.0 bringen. Anschließend die Ca/Pb-Lösung zur Silikat-Lösung geben und in ein Autoklavengefäß aus Glas füllen. Verschlössen im Autoklaven bei Temperatur von 543 K unter Rühren über Nacht erhitzen. Den erhaltenen Niederschlag abzentrifugieren und zweimal mit Wasser waschen. Anschließend mit dest. Wasser waschen, bis Peptisation (= kleine Teilchen lösen sich wieder) einsetzt. Die kolloidale

- 39 -

Lösung 60 min bei 12000 zentrifugieren und den Niederschlag der Nanoteilchen durch Dekantieren vom Überstand trennen.

5 GdVO<sub>4</sub>:Eu-Kolloide:

Vorschrift für Gd<sub>0.95</sub>Eu<sub>0.05</sub>VO<sub>4</sub>

4.117 g (9.5 mMol) Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 5 H<sub>2</sub>O und 223 mg (0.5 mMol)  
10 Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6 H<sub>2</sub>O in 20 ml Wasser lösen und zu 15 ml 1 M NaOH  
in einem Teflon-Autoklavengefäß geben. 1.820 g Na<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> · 10 H<sub>2</sub>O  
(5 mMol) in 35 ml Wasser lösen und zur Lanthanid-Lösung ge-  
ben. Die Lösung im Autoklaven (Teflongefäß) unter Rühren eine  
Stunde auf 543 K erhitzen. Den Niederschlag abfiltrieren und  
15 in 100 ml 0.5 M HNO<sub>3</sub>, die mit 6.87 g Dequest 2010-Lösung  
(60%ig) (Monsanto) (20 mMol) versetzt ist, 60 min rühren. Da-  
nach mit 1 M NaOH (ca. 40-100 ml !) auf pH 5 bringen und den  
Niederschlag 15 min bei 4500 U/min abzentrifugieren. An-  
schließend mit dest. Wasser waschen, bis Peptisation (= klei-  
20 ne Teilchen lösen sich wieder) einsetzt. Die kolloidale Lö-  
sung 60 min bei 12000 g zentrifugieren und den Niederschlag  
der Nanoteilchen durch Dekantieren vom Überstand trennen.

25 Lumineszierendes Calciumwolframat:

Vorschrift:

779 mg (3.3 mMol) Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O werden in 150 ml Wasser ge-  
30 löst, die Lösung gedrittelt und mit NaOH auf pH 12 gebracht.  
990 mg (3 mMol) Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O werden in 150 ml Wasser gelöst,



- 40 -

die Lösung wieder auf pH 12 gebracht. Die Lösungen werden in Autoklavengefäßen vermischt, der pH-Wert, falls nötig, auf den alten Wert gebracht und im Autoklaven bei 543 K unter Rühren über Nacht erhitzt. Die erhaltenen Niederschläge werden abzentrifugiert und mit Wasser gewaschen. Anschließend solange mit dest. Wasser waschen, bis Peptisation (= kleine Teilchen lösen sich wieder) einsetzt. Die kolloidale Lösung 60 min bei 12000 g zentrifugieren und den Niederschlag durch Dekantieren vom Überstand trennen.

Y<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>:Eu-Kolloide:

Vorschrift für (Y<sub>0.9</sub>Eu<sub>0.1</sub>)<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>:

4.948 g (15 mMol) Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O in 35 ml Wasser lösen und mit 5 ml 1 M NaOH auf ca. pH 13 bringen. 3.447 g (9 mMol) Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6 H<sub>2</sub>O und 446 mg (0.1 mMol) Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6 H<sub>2</sub>O in 30 ml Wasser lösen und unter Rühren zur Wolframatlösung geben. Den pH-Wert auf ≥ 10 bringen. Die Lösung im Autoklaven bei 70 % Füllgrad unter Rühren über Nacht auf 533 K erhitzen. Anschließend mit dest. Wasser waschen, bis Peptisation (= kleine Teilchen lösen sich wieder) einsetzt. Die kolloidale Lösung 60 min bei 12000 g zentrifugieren und den Niederschlag der Nanoteilchen durch Dekantieren vom Überstand trennen.

Lumineszierendes und dotiertes Calciummolybdat

Vorschrift für Europium-dotiertes CaMoO<sub>4</sub> (5-at.%):

- 41 -

708 mg (3.0 mMol)  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  und 74 mg (0.167 mMol)

$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  werden in 30 ml Wasser gelöst. 618 mg (3.5 mMol

Mo)  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  werden in 30 ml Wasser und mit 1 M NaOH

auf pH 8 gebracht. In einem Autoklavengefäß aus Teflon wird

5 die Ca/Eu-Lösung zur Molybdat-Lösung gegeben, der pH-Wert, falls nötig, auf den alten Wert der Molybdat-Lösung gebracht und im Autoklaven bei 543 K unter Rühren über Nacht erhitzt.

Die erhaltenen Niederschläge werden abzentrifugiert und mit

Wasser gewaschen. Anschließend mit dest. Wasser waschen, bis

10 Peptisation (= kleine Teilchen lösen sich wieder) einsetzt.

Die kolloidale Lösung 60 min bei 12000 g zentrifugieren und den Niederschlag der Nanoteilchen durch Dekantieren vom Überstand trennen.

15

GdTaO<sub>4</sub>:Tb-Kolloide:

Vorschrift zur Herstellung von  $\text{K}_2\text{Ta}_5\text{O}_{19} \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$  (Mw = 1990.07 g/mol):

20

Ofen auf 773 K vorheizen. 25 g KOH und 5 g Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in einen Silbertiegel füllen und 30 min im Ofen zugedeckt (Ag-Blech) erhitzen (bis zum klaren Schmelzfluß !) . Währenddessen 500 ml dest. Wasser zum Sieden erhitzen. Den Tiegel aus dem Ofen

25 nehmen, abkühlen lassen, und den Schmelzkuchen mehrmals mit wenig heißem Wasser (insgesamt etwa 50-100 ml, wenn es reicht) auslaugen. Die Lösung dabei in eine PE-Flasche (kein Glas !) füllen. Die Lösung durch ein Faltenfilter und Plastiktrichter in eine PE-Flasche filtrieren. Zum Ausfällen des  
30 Produktes die Lösung mit dem gleichen bis vierfachen Volumen an Ethanol (technisches funktioniert) versetzen. Die überste-

- 42 -

hende Lösung dekantieren, falls nötig nach Zentrifugation.  
Den Niederschlag noch zweimal in ca. 0.1 M KOH auflösen und  
mit Ehtanol ausfällen. Auf Filterpapier im Exsikkator  
(Kieselgel) trocknen und in eine Flasche füllen. (100% Aus-  
5 beute = 7.5 g nicht erreichbar wegen  $\text{KTaO}_3$ -Bildung)

1. Vorschrift für  $\text{Gd}_{0.95}\text{Tb}_{0.05}\text{TaO}_4$ :

2.058 g (4.75 mMol)  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  und 109 mg (0.25 mMol)  
10  $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  in 20 ml Wasser lösen und zu 14 ml 1 M KOH in  
einem Teflon-Autoklavengefäß geben. 1.66 g  $\text{K}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19} \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$  (5  
mMol Ta) und 1 ml 1 M KOH in 35 ml Wasser lösen und zur  
Lanthanid-Lösung geben. Die Lösung im Autoklaven  
(Teflongefäß) unter Rühren eine Stunde auf 543 K erhitzen.  
15 Den Niederschlag abfiltrieren und in 200 ml 0.5  $\text{HNO}_3$  (pH  
0.3), die mit 6.87 g Dequest 2010-Lösung (60%ig) (20 mMol)  
versetzt ist, 60 min rühren. Danach mit mehr als 1 M KOH (bei  
1 M ca. 80-200 ml !) auf einen pH-Wert von 12.5 bringen,  
über Nacht rühren und 10 min bei 4500 U/min zentrifugieren.  
20 Den Überstand vollständig abgießen und verwerfen.

Den Niederschlag mit 40 ml Wasser aufrühren und 2 min im Ul-  
traschallbad dispergieren. Anschließend 15 min bei 4500 U/min  
zentrifugieren und dekantieren (Peptisierung ?). Den Über-  
25 stand aufheben. Mit dem Niederschlag das Aufrühren und Abzen-  
trifugieren noch dreimal wiederholen. Anschließend solange  
mit dest. Wasser waschen, bis Peptisation (= kleine Teilchen  
lösen sich wieder) einsetzt. Die kolloidale Lösung 60 min bei  
12000 g zentrifugieren und den Niederschlag der Nanoteilchen  
30 durch Dekantieren vom Überstand trennen.

- 43 -

Herstellung von  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$  Nanopartikeln

300 ml Tris-(Ethylhexyl)-phosphat werden mit Stickstoff sauerstofffrei gespült und mit einer Lösung von 10.48 g von  
5  $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (71.25 mmol), und 836 mg  $\text{EuCl}_2$  (3.75 mmol) in  
100 ml trockenem Methanol versetzt. Unter Vakuum wird bei  
Temperaturen von 303 bis 313 K das Methanol und das Kristall-  
wasser abdestilliert. Anschließend werden 4.90 g (50 mmol)  
kristalline Phosphorsäure in einer Mischung aus 65.5 ml (150  
10 mmol) Trioctylamin und 150 ml Tris-(Ethylhexyl)-phosphat ge-  
löst und zum restlichen Ansatz gegeben. Die Lösung wird mehr-  
mals evakuiert und mit Stickstoff geflutet, um Oxidation zu  
 $\text{Eu}^{3+}$  zu minimieren. Anschließend wird der Ansatz auf 473 K er-  
hitzt. Während des Erhitzens zersetzt sich ein Teil des Lö-  
15 sungsmittels, so daß der Siedepunkt der Mischung abnimmt. So-  
bald der Ansatz bei einer Temperatur von 443 bis 448 K sie-  
det, läßt man abkühlen und versetzt mit der vierfachen Menge  
an Methanol. Der resultierende Niederschlag wird durch Zen-  
trifugation abgetrennt, mehrmals mit Methanol gewaschen und  
20 getrocknet.

Herstellung von  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$  Nanopartikeln:

25 300 ml Tris-(Ethylhexyl)-phosphat werden mit Stickstoff sauerstofffrei gespült und mit einer Lösung von 9.78 g von  $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (70 mmol), 223 mg  $\text{EuCl}_2$  (1 mmol), und 503 mg  $\text{MnCl}_2$  (4 mmol) in 100 ml trockenem Methanol versetzt. Unter Vakuum wird bei Temperaturen von 303 bis 313 K das Methanol und das  
30 Kristallwasser abdestilliert. Anschließend werden 4.90 g (50 mmol) kristalline Phosphorsäure in einer Mischung aus 65.5 ml

- 44 -

(150 mmol) Trioctylamin und 150 ml Tris-(Ethylhexyl)-phosphat gelöst und zum restlichen Ansatz gegeben. Die Lösung wird mehrmals evakuiert und mit Stickstoff geflutet, um Oxidation zu  $\text{Eu}^{3+}$  zu minimieren. Anschließend wird der Ansatz auf 473 K erhitzt. Während des Erhitzens zersetzt sich ein Teil des Lösungsmittels, so daß der Siedepunkt der Mischung abnimmt. Sobald der Ansatz bei einer Temperatur von 443 bis 448 K siedet, läßt man abkühlen und versetzt mit der vierfachen Menge an Methanol. Der resultierende Niederschlag wird durch Zentrifugation abgetrennt, mehrmals mit Methanol gewaschen und getrocknet.

#### Synthese $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ -Nanoteilchen:

4.09 g (20 mmol) Aluminiumisopropoxid, 2.43 g /9.5 mmol) Barium-di-isopropylat und 111 mg (0.5 mmol)  $\text{EuCl}_2$  mit 100 ml 1,6-Hexandiol in ein Glas für den Autoklaven überführen. Das Glas in den Autoklaven stellen und mit einer Glaskappe lose verschließen. Zum Wärmetransport 50 ml 1,6-Hexandiol in den Raum zwischen Autoklavenwand und Glas geben. Anschließend Autoklaven schließen, zweimal sorgfältig evakuieren und jeweils mit Stickstoff oder Argon (oder ein anderes Edelgas) befüllen. Schließlich den Autoklaven auf 573K hochheizen und 4 Stunden bei dieser Temperatur halten. Den Autoklaven abkühlen lassen, den Überdruck ablassen, dann erst öffnen. Den Inhalt des Glases in 100-250 ml Isopropanol auflösen. Den Niederschlag abzentrifugieren und mehrmals mit Isopropanol waschen. Anschließend mit dest. Wasser waschen, bis Peptisation (= kleine Teilchen lösen sich wieder) einsetzt. Die kolloidale Lösung 60 min bei 12000 g zentrifugieren.

- 45 -

ren und den Niederschlag der  $\text{BaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}$ -Nanoteilchen durch Dekantieren vom Überstand trennen.

Die Reaktion funktioniert auch mit 1,4-Butandiol statt 1,6-Hexandiol, aber die Ausbeute an kleinen Teilchen wird schlechter.

Ende der expliziten Herstellungsbeispiele.

- 10 Wie aus den obigen Beispielen ersichtlich wird, kann das der vorliegenden Erfindung zugrunde liegende Prinzip sehr breit angewendet werden, um eine Fülle von Stoffen mit jeweils gezielt auswählbaren Eigenschaften herzustellen.
- 15 Wird TOP und/ oder TOPO als Lösungsmittel während des Herstellungsverfahrens verwendet, so ergeben sich gegenüber den weiter oben erwähnten, prinzipiell sehr gut verwendbaren Phosphorsäureestern die Vorteile einer höheren Herstellungstemperatur, etwa um 530 Kelvin und darüber hinaus, einer damit
- 20 verbundenen besseren Einbindung der Dotierungssubstanz und einer daraus resultierenden höheren Intensität des emittierten Lichts, was ein entscheidender Faktor für die Anwendbarkeit eines Fluoreszenzmarkers sein kann. Ausserdem kann bei hohen Synthesetemperaturen auch ein Wirtsgitter erfolgreich dotiert
- 25 werden, selbst wenn die Atomgröße der Dotanden nur schlecht zur Ionen- oder Molekülgröße der Wirtskationen paßt. Somit können gezielt fast beliebige Fluoreszenzfarben erzeugt werden.

Wie aus Fig. 4 schematisch hervorgeht, ist unmittelbar nach Herstellung die Oberfläche der Nanopartikel von einer Hülle bestehend aus Lösungsmittelresten, insbesondere aus

- 46 -

Trioctylphosphin 48, (TOP), und Trioctylphosphinoxid 49, (TOPO) abgekürzt, umgeben, von denen in der Figur nur jeweils eines dargestellt ist. Dies ermöglicht einen vereinfachten Umgang mit den Nanopartikeln im Anschluß an deren Herstellung, da durch diese Oberflächenmoleküle (Lösungsmittelreste) eine verbesserte Löslichkeit in handelsüblichen Lösungsmitteln vermittelt wird, ohne die Teilchen in einem zweiten aufwendigen Schritt chemisch zu verändern.

10 Die sich aus den oben beschriebenen Schritten des Herstellungsverfahrens ergebende Substanz kann bei Bedarf ebenfalls wie oben beschrieben getrocknet und in einen Feinstaub bis etwa 30 nm durchschnittlicher Korngröße zerbröselt werden.

15 Im folgenden werden Detektionsverfahren und -vorrichtung anhand der Figuren näher beschrieben.

In den weiteren Figuren, insbesondere Fig. 1 und Fig. 2 bezeichnen gleiche Bezugszeichen gleiche oder funktionsgleiche Komponenten.

Mit allgemeinem Bezug zu den Zeichnungen und besonderem Bezug zu Fig. 1 enthält eine erfindungsgemäße Ausführungsform einer Detektorvorrichtung gemäß einer Grundform drei Interferenzfilter 10, 12, 14, drei jeweils an die Interferenzfilter gekoppelte Fotozellen 16, 18, 20, eine Verarbeitungseinheit 22 für aus den Fotozellen kommende Signale sowie eine Anzeigeeinrichtung 24, beispielsweise ein Display. Eine Energiequelle 26 in Form einer UV-C-Lichtquelle mit einem schmalbandigen Emissionsspektrum um 255 Nanometer ist derartig angeordnet, daß eine Probesubstanz 28, die dem erfindungsgemäßen Detekti-

- 47 -

onsverfahren unterworfen werden soll, möglichst schattenfrei von der Lichtquelle 26 beleuchtet wird.

Die Probesubstanz 28 soll darauf hin untersucht werden, ob  
5 auf ihr eine Markierung vorhanden ist, die als übereinstimmend mit einem vorgegebenen Nanopartikeltyp, der seinerseits einen Fluoreszenzemissionshauptpeak aufweist, erkannt werden kann.

10 Dieser vorgegebene Nanopartikeltyp sei in diesem Falle  $\text{La-PO}_4\text{Ce:Tb}$ , dessen Absorptions- und Fluoreszenzspektrum in Fig. 5 beispielhaft gezeigt ist. Auf Einzelheiten dieser Darstellung wird weiter unten eingegangen.

15 Die in Fig. 1 schematisch durch Pfeile dargestellte Strahlung regt zunächst eine auf der Probesubstanz 28 ggf. vorhandene Markierung in Form von möglicherweise dort vorhandenen anorganisch dotierten Nanopartikeln an. Für den Fall, daß die Markierung ein gewisses Fluoreszenzlicht emittiert, was eine  
20 Voraussetzung dafür darstellt, daß die Probesubstanz als authentisch anerkannt werden könnte, fangen die Interferenzfilter 10, 12 und 14 gewisse Teile dieser Fluoreszenzemissionsstrahlung durch ihre jeweilige Apertur ein.

25 Mit Bezug zu Fig. 3, die nur schematisch zu verstehen ist, da die Steilheit des dort abgebildeten Hauptemissionspeaks 40 nicht der Wirklichkeit entspricht, sondern zum Zwecke einer besseren Verständlichkeit wesentlich breiter dargestellt ist, sind die Interferenzfilter 10, 12 und 14 so eingestellt, daß  
30 sie drei 'Frequenzpunkte' auf dem dort dargestellten Emissionspeak hindurchlassen. Im vorliegenden Fall der Terbium-



- 48 -

Fluoreszenzemission läßt Filter 12 nur den engen Wellenlängenbereich des Maximums des Hauptpeaks hindurch, also etwa einen Wellenlängenbereich von 543nm  $\pm$  2 Nanometer. Der Interferenzfilter 10 ist derart eingestellt, daß er einen ähnlich engen Wellenlängenbereich durchläßt. Im vorliegenden Fall läßt er einen engen Wellenlängenbereich von 530  $\pm$  10 Nanometern und bevorzugt  $\pm$  1 Nanometer durch und deckt damit den kürzerwelligen Nebenspektralbereich des Hauptpeaks ab.

Der Interferenzfilter 14 ist in entsprechender Weise wie Filter 10 und 12 eingestellt, nur daß er den längerwelligen Nebenspektralbereich um 550 Nanometern abdeckt.

Mit Bezug zurück zu Fig. 1 trifft das durch die Interferenzfilter hindurchgehende Licht auf die lichtempfindliche Oberfläche der Fotozellen 16, 18 und 20. Je nach Intensität wird dort ein mehr oder minder großer Strom erzeugt, der um so größer ist, je mehr Licht auf die fotosensitiven Oberflächen fällt.

20

Die Verarbeitungseinheit 22 ist mit drei Eingangsports 23a, 23b, 23c versehen, die die von den Fotozellen kommenden Ströme aufnehmen. Die Ströme aus den drei Fotozellen werden in der Verarbeitungseinheit 22 zunächst mit einer vorgegebenen Sample-Rate von beispielsweise 10 Kilohertz digitalisiert und in einem dafür vorgesehenen Speicherbereich der Einheit 22 abgespeichert. Dieser Speicher ist so groß, daß genügend Speicherplatz vorhanden ist, um ein vorgegebenes Zeitfenster der Messwerte von beispielsweise einer Sekunde oder ggf mehr, abzudecken.

30

- 49 -

Dann werden in einem nächsten Schritt für alle drei Signale aus den Fotozellen 16, 18 und 20 Mittelwerte über das Zeitfenster hinweg gebildet. Es liegen nun drei Werte vor. Diese Werte werden im Folgenden mit A, B und C bezeichnet. Der Wert  
5 A entspricht dem Mittelwert zur Fotozelle 16, der Wert B der Fotozelle 18 und der Wert C der Fotozelle 20. Nun wird zunächst der Wert B geprüft, ob er im wesentlich ungleich Null ist, daß heißt, ob die Probesubstanz im engen Bereich der Hauptpeakwellenlänge der Referenzsubstanz von etwa 550 Nano-  
10 metern liegt, emittiert hat.

Im Falle von vorhandener Lichtemission wird der Wert von B in einem beispielhaft gewählten Bereich zwischen 50 und 500 als auswertbar akzeptiert. Liegt der Bereich unter 50, so wird  
15 angenommen, daß die Probesubstanz absolut gesehen, zu wenig Licht im Hauptpeakbereich emittiert, um von dem erfindungsgemäßen Detektionsverfahren mit akzeptabler Toleranz getestet zu werden. Liegt der Wert über 500, so hat er den zulässigen Meßbereich überschritten und kann nicht unmittelbar ausgewertet werden. In einem solchen Fall muß zunächst die Emissions-  
20 lichtquelle 26 auf eine niedrigere Intensität hin korrigiert werden. Dies kann beispielsweise durch eine automatisierte Rückkopplung zwischen der Einheit 22 und einer Steuerung für die Lichtquelle 26 geschehen. Diese Verbindung ist jedoch aus  
25 Gründen einer besseren Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet.

Der Wert B für die Probesubstanz 28 liegt nun zwischen 50 und 500. Daraus kann nun geschlossen werden, daß die Probesubstanz zumindest in gewissem Maße in dem engen Wellenlängenbereich des Hauptpeakmaximums liegt nennenswert emittiert. So-  
30 mit könnte die Probesubstanz 28 eine mit der Referenzsubstanz

- 50 -

übereinstimmende Markierung aufweisen. Um dies sicherzustellen oder auszuschließen, werden im folgenden zwei Relationen (Verhältnisse) gebildet:  $A/B$  und  $C/B$ . Es werden also die Intensitäten der Nebenspektralbereiche aus den Fotozellen 16  
5 und 20 jeweils in Relation zu der Intensität des Hauptpeaks gesetzt.

Erfindungsgemäß wird nun die Probe nur dann als authentisch anerkannt, wenn beide Verhältnisse kleiner sind als ein vorgegebener Schwellwert. Denn nur in einem solchen Fall liegt  
10 ein Emissionsspektrum der Probesubstanz vor, das einen ähnlich scharfen Emissionshauptpeak hat wie die Referenzsubstanzen. Sobald wenigstens ein Verhältnis der beiden oben genannten größer ist als dieser Schwellwert, wird die Probe als  
15 nicht authentisch erkannt und in der Anzeigevorrichtung 24 eine entsprechende Ausgabe erzeugt. Auch bei Übereinstimmung wird eine entsprechende Ausgabe erzeugt.

Die Höhe des Schwellwertes kann in vorteilhafter Weise in  
20 grober Näherung bei 50 % liegen, wenn die Nebenspektralbereiche jeweils bei Wellenlängen gemessen wurden, die der Halbwertsbreite des Referenzpeaks entspricht.

Ergibt sich also beispielsweise für B der Wert 300, so wird  
25 die Probesubstanz nur dann als authentisch verifiziert, wenn sowohl A als auch C unterhalb eines Wertes von 150 liegen. Zur Sicherheit kann noch ein gewisser Toleranzbereich in die eine oder andere Richtung definiert werden.

30 Der Vorteil, nur Relationen von Intensitäten anstatt absoluter Werte auszuwerten liegt darin, daß das Verfahren damit

- 51 -

unabhängig von den absoluten Werten der erfassten Strahlungs-  
menge ist. Dadurch kann weitgehend auf vorgeschaltete Eich-  
verfahren verzichtet werden und der Abstand zwischen Probe  
und Filtern kann innerhalb bestimmter Grenzen variiert wer-  
5 den, ohne sich verfälschend auf das Ergebnis niederzuschla-  
gen, solange gewährleistet ist, dass die Abstände der drei  
Filter zur Probensubstanzoberfläche gleich sind.

In Fig. 3 ergäben sich bei Auswerten der gestrichelten Emis-  
10 sionslinie der Probesubstanz 28 für die Relation A/B etwa  
90%, und für C/B etwa 105%. Damit wird die Probesubstanz un-  
zweifelhaft als 'nicht-übereinstimmend' ausgewiesen.

In Fig. 2 ist eine Darstellung gegeben, die das erfindungsge-  
15 mäße Detektionsverfahren und die entsprechende Vorrichtung in  
einer etwas komplexeren Variante erläutern soll.

Es handelt sich im wesentlichen um den gleichen Aufbau, wie  
er in Fig. 1 dargestellt ist. Der in Fig. 2 dargestellte Auf-  
20 bau unterscheidet sich jedoch im wesentlichen darin, daß an-  
stelle von Fotozellen nun CCD-Kameras 30, 32 und 34 anstelle  
oder gleichzeitig mit den Fotozellen an die Interferenzfilter  
10, 12 und 14 gekoppelt sind. Im Falle von gleichzeitiger  
Kopplung können die im folgenden beschriebenen Verfahrens-  
25 schritte zusätzlich zu den oben beschriebenen durchgeführt  
werden, um eine zusätzliche Markierungsüberprüfung zu gewähr-  
leisten. In diesem Falle werden nach erfolgreich durchlaufe-  
ner erster Prüfung (siehe oben) die von den CCD-Kameras auf-  
genommenen Bilder mit Mustererkennungsalgorithmen, wie sie im  
30 Stand der Technik bekannt sind, mit einem vorgegebenen Refe-  
renzmuster, das als Bitmap in einem dafür vorgesehenen Spei-

- 52 -

cherbereich der Weiterverarbeitungseinheit 22 vorgesehen ist, verglichen. Nur wenn sich eine weitgehende Übereinstimmung der Muster ergibt, die von Fall zu Fall definierbar ist, wird die Probesubstanz als authentisch anerkannt und eine entsprechende Anzeige am Display 24 ausgegeben.

Im anderen Fall, wenn außer den CCD-Kameras keinerlei fotosensitives Element das Licht der Interferenzfilter aufnimmt, wird die Leuchtdichte der von den CCD-Kameras aufgenommenen Bilder im Sinne der oben beschriebenen Quantifizierung der Signale mit anschließender Quotientenbildung ausgewertet. Es versteht sich von selbst, daß dieses Verfahren für einzelne Flächenbereiche der CCD-Kamerabilder separat durchgeführt werden kann und daraus ein entsprechender Mittelwert beziehungsweise ein entsprechendes Endergebnis gewonnen werden kann.

Obwohl die vorliegende Erfindung anhand eines bevorzugten Ausführungsbeispiels vorstehend beschrieben wurde, ist sie darauf nicht beschränkt, sondern auf vielfältige Weise modifizierbar.

Insbesondere können erfindungsgemäße, UV- Licht absorbierende Stoffe zur Abschirmung vor oder Beseitigung von UV-Licht oder als Wandler in sichtbares Licht verwendet werden. Sie können dadurch beispielsweise als Beimengung in Sonnenschutzcremes verwendet werden, oder als Beschichtungsstoff den Wirkungsgrad von Solaranlagen, insbesondere Photovoltaikanlagen erhöhen und die Anlagen vor UV-Licht verursachter vorzeitiger Alterung bewahren.

- 53 -

Ein neuer, vielfältiger Anwendungsbereich für die erfindungs-  
gemäßen Stoffgruppen ergibt sich auch durch die Verwendung  
von Nanopartikeln enthaltend einen Stoff oder mehrere aus der  
Familie der Phosphore, insbesondere von Wolframaten, Tantalat-  
5    ten, Gallaten, Aluminaten, Boraten, Vanadaten, Sulfoxiden,  
Silikaten, Halogenidverbindungen zur Lichterzeugung in Gerä-  
ten oder Leuchtkörpern beliebiger Art, sowie Lampen. Dadurch  
können standardmäßig LEDs, beliebige Displayvorrichtungen,  
Bildschirme jeglicher Art vorteilhaft bestückt werden. Der  
10    Einsatz dieser 'Phosphoren-Nanopartikel' bietet sich jedoch  
im Besonderen dann an, wenn die besondere Eigenschaften der  
Nanopartikel irgendeinen besonderen, für den jeweiligen An-  
wendungsfall typischen Vorteil bietet. Nur beispielhaft ge-  
nannt seien grosse, leuchtende, möglicherweise dreidimensio-  
15    nal ausgestaltete Flächen oder Leuchtkörper, die dann nur  
durch Beimischung der Nanopartikel in dünne Folien wirt-  
schaftlich herstellbar sind. In gleicher Weise können dotier-  
te Nanopartikel im allgemeinen Sinne und die speziell nach  
der vorliegenden Erfindung weitergebildeten, anorganisch do-  
20    tierten Nanopartikel zur Lichterzeugung verwendet werden.

- 54 -

Dotierte Nanopartikel

## PATENTANSPRÜCHE

5

1. Verfahren zur Herstellung fluoreszenzfähiger, anorganischer Nanopartikel, wobei die Nanopartikel aus einem wenigstens einen Dotanden enthaltenden Wirtsmaterial bestehen, gekennzeichnet durch den Schritt

Verwenden eines organischen Lösungsmittels für eine Flüssigphasensynthese der Nanopartikel.

2. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch den Schritt

Verwenden eines Wirtsmaterials, insbesondere Wirtsgitters, das Verbindungen des Typs XY enthält, wobei X ein Kation aus einem oder mehreren Elementen der Hauptgruppen 1a, 2a, 3a, 4a, der Nebengruppen 2b, 3b, 4b, 5b, 6b, 7b oder der Lanthaniden des Periodensystems ist, und Y entweder ein mehratomiges Anion aus einem oder mehreren Elementen der Hauptgruppen 3a, 4a, 5a, der Nebengruppen 3b, 4b, 5b, 6b, 7b, und oder 8b sowie Elementen der Hauptgruppen 6a, und oder 7, oder ein einatomiges Anion aus der Hauptgruppe 5a, 6a oder 7a des Periodensystems ist.

3. Verfahren nach dem vorstehenden Anspruch, wobei das Wirtsmaterial Verbindungen aus der Gruppe der Sulfide, Selenide, Sulfoselenide, Oxysulfide, Borate, Aluminate, Gallate, Silikate, Germanate, Phosphate, Halophosphate, Oxide, Arsenate, Vanadate, Niobate, Tantalate, Sulfate, Wolframate, Molybdate,

- 55 -

Alkalihalogenate sowie andere Halogenide oder Nitride enthält.

4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei Metallchloride zur Gewinnung des kationischen Bestandteils des Wirtsmaterials,  
Phosphorsäure ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) oder ein Phosphatsalz zur Gewinnung seines anionischen Bestandteils verwendet werden, und ein Säurefänger, bevorzugt ein Amin, besonders bevorzugt Tioctylamin  
( $\text{C}_{24}\text{H}_{51}\text{N}$ ) zur Synthese hinzugefügt wird.

5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei als Wirtsmaterial  $\text{LaPO}_4$  verwendet wird.

6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei als Lösungsmittel Phosphorsäureester verwendet wird.

7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche 1 bis 5, wobei als Lösungsmittel ein Phosphorsäureamid, bevorzugt Hexamethylphosphorsäuretriamid verwendet wird.

8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche 1 bis 5, wobei als Lösungsmittel ein Phosphoramidoxid, bevorzugt Tris-(dimethylamino)-phosphinoxid verwendet wird.

9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche 1 bis 5, wobei das Lösungsmittel Trisethylhexylphosphat verwendet wird.

10. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche 1 bis 5, wobei als Lösungsmittel ein Trialkylphosphin, bevorzugt



- 56 -

Trioctylphosphin (TOP) und /oder ein Trialkylphosphinoxid, bevorzugt Trioctylphosphinoxid TOPO verwendet wird.

11. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche 1 bis 5,  
5 wobei als Lösungsmittel ein Phosphoramid, bevorzugt Tris-(dimethylamino)-phosphin verwendet wird.

12. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei  
als Dotierung ein oder mehrere Elemente aus einer Menge ent-  
10 haltend Elemente der Hauptgruppen 1a, 2a oder Al, Cr, Tl, Mn, Ag, Cu, As, Nb, Ni, Ti, In, Sb, Ga, Si, Pb, Bi, Zn, Co und oder Elemente der Lanthaniden verwendet werden.

13. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei  
15 als Dotierung zwei Elemente in unterschiedlichen relativen Konzentrationen zueinander verwendet werden, wobei das eine Dotierelement ein lokales Maximum des Absorptionsspektrums für Licht, bevorzugt UV-Licht besitzt, und das andere Dotierelement ein Fluoreszenzmissionsspektrum hat, das mindestens  
20 ein lokales Maximum aufweist, das einen Abstand  $\Delta\lambda/\lambda$  vom Absorptionsmaximum des ersten Dotierelements von wenigstens 4%, bevorzugt von mehr als 20% aufweist.

14. Verfahren nach dem vorstehenden Anspruch, wobei als Dotierung Cer und Terbium, und als Wirtsmaterial  $\text{LaPO}_4$  verwendet werden.  
25

15. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche 1 bis 12, wobei eines oder mehrere von  
30  $\text{LiI:Eu}$ ;  $\text{NaI:Tl}$ ;  $\text{CsI:Tl}$ ;  $\text{CsI:Na}$ ;  $\text{LiF:Mg}$ ;  $\text{LiF:Mg,Ti}$ ;  $\text{LiF:Mg,Na}$ ;  $\text{KMgF}_3\text{:Mn}$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ ;  $\text{BaFCl:Eu}$ ;  $\text{BaFCl:Sm}$ ;  $\text{BaFBr:Eu}$ ;

- 57 -

- $\text{BaFCl}_{0,5}\text{Br}_{0,5}:\text{Sm}$ ;  $\text{BaY}_2\text{F}_8:\text{A}$  (A= Pr, Tm, Er, Ce);  $\text{BaSi}_2\text{O}_5:\text{Pb}$ ;  
 $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}$ ;  $\text{BaMgAl}_{14}\text{O}_{23}:\text{Eu}$ ;  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ ;  
 $(\text{Ba}, \text{Mg})\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ ;  $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Ti}$ ;  $(\text{Ba}, \text{Zn}, \text{Mg})_3\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Pb}$ ;  $\text{Ce}(\text{Mg}, \text{Ba})\text{Al}_{11}\text{O}_{19}$ ;  
 $\text{Ce}_{0,65}\text{Tb}_{0,35}\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$ ;  $\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Ce}, \text{Tb}$ ;  $\text{MgF}_2:\text{Mn}$ ;  $\text{MgS}:\text{Eu}$ ;  
5  $\text{MgS}:\text{Ce}$ ;  $\text{MgS}:\text{Sm}$ ;  $\text{MgS}(\text{Sm}, \text{Ce})$ ;  $(\text{Mg}, \text{Ca})\text{S}:\text{Eu}$ ;  $\text{MgSiO}_3:\text{Mn}$ ;  
 $3,5\text{MgO}.0,5\text{MgF}_2.\text{GeO}_2:\text{Mn}$ ;  $\text{MgWO}_4:\text{Sm}$ ;  $\text{MgWO}_4:\text{Pb}$ ;  $6\text{MgO}.\text{As}_2\text{O}_5:\text{Mn}$ ;  $(\text{Zn}, \text{Mg})\text{F}_2:\text{Mn}$ ;  
 $(\text{Zn}, \text{Be})\text{SO}_4:\text{Mn}$ ;  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ ;  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}, \text{As}$ ;  $\text{ZnO}:\text{Zn}$ ;  
 $\text{ZnO}:\text{Zn}, \text{Si}, \text{Ga}$ ;  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Mn}$ ;  $\text{ZnS}:\text{A}$  (A=Ag, Al, Cu);  $(\text{Zn}, \text{Cd})\text{S}:\text{A}$   
(A=Cu, Al, Ag, Ni);  $\text{CdBO}_4:\text{Mn}$ ;  $\text{CaF}_2:\text{Mn}$ ;  $\text{CaF}_2:\text{Dy}$ ;  $\text{CaS}:\text{A}$   
10 (A=Lanthanide, Bi);  $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{S}:\text{Bi}$ ;  $\text{CaWO}_4:\text{Pb}$ ;  $\text{CaWO}_4:\text{Sm}$ ;  $\text{CaSO}_4:\text{A}$   
(A= Mn, Lanthanide);  $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2.\text{Ca}(\text{F}, \text{Cl})_2:\text{Sb}, \text{Mn}$ ;  $\text{CaSiO}_3:\text{Mn}$ ,  
 $\text{Pb}$ ;  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Ce}$ ;  $(\text{Ca}, \text{Mg})\text{SiO}_3:\text{Ce}$ ;  $(\text{Ca}, \text{Mg})\text{SiO}_3:\text{Ti}$ ;  
 $2\text{SrO}.6(\text{B}_2\text{O}_3).\text{SrF}_2:\text{Eu}$ ;  $3\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2.\text{CaCl}_2:\text{Eu}$ ;  $\text{A}_3(\text{PO}_4)_2.\text{ACl}_2:\text{Eu}$  (A=Sr,  
Ca, Ba);  $(\text{Sr}, \text{Mg})_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}$ ;  $(\text{Sr}, \text{Mg})_3(\text{PO}_4)_2:\text{Sn}$ ;  $\text{SrS}:\text{Ce}$ ;  $\text{SrS}:\text{Sm}, \text{Ce}$ ;  
15  $\text{SrS}:\text{Sm}$ ;  $\text{SrS}:\text{Eu}$ ;  $\text{SrS}:\text{Eu}, \text{Sm}$ ;  $\text{SrS}:\text{Cu}, \text{Ag}$ ;  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Sn}$ ;  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}$ ;  
 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}$ ;  $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{A}$  (A=Lanthanide, Pb);  $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Pb}$ ;  
 $\text{Sr}_3\text{Gd}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}:\text{Pb}, \text{Mn}$ ;  $\text{YF}_3:\text{Yb}, \text{Er}$ ;  $\text{YF}_3:\text{Ln}$  (Ln=Lanthanide);  $\text{YLiF}_4:\text{Ln}$   
(Ln=Lanthanide);  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ln}$  (Ln=Lanthanide);  $\text{YAl}_3(\text{BO}_4)_3:\text{Nd}, \text{Yb}$ ;  
 $(\text{Y}, \text{Ga})\text{BO}_3:\text{Eu}$ ;  $(\text{Y}, \text{Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}$ ;  $\text{Y}_2\text{Al}_3\text{Ga}_2\text{O}_{12}:\text{Tb}$ ;  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ln}$   
20 (Ln=Lanthanide);  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Ln}$  (Ln=Lanthanide);  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Ln}$   
(Ln=Lanthanide);  $\text{YVO}_4:\text{A}$  (A=Lanthanide, In);  $\text{Y}(\text{P}, \text{V})\text{O}_4:\text{Eu}$ ;  
 $\text{YTao}_4:\text{Nb}$ ;  $\text{YAlO}_3:\text{A}$  (A= Pr, Tm, Er, Ce);  $\text{YOCl}:\text{Yb}, \text{Er}$ ;  $\text{LnPO}_4:\text{Ce}, \text{Tb}$   
(Ln=Lanthanide oder Mischungen von Lanthaniden);  $\text{LuVO}_4:\text{Eu}$ ;  
 $\text{GdVO}_4:\text{Eu}$ ;  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$ ;  $\text{GdMgB}_5\text{O}_{10}:\text{Ce}, \text{Tb}$ ;  $\text{LaOBrTb}$ ;  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$ ;  
25  $\text{LaF}_3:\text{Nd}, \text{Ce}$ ;  $\text{BaYb}_2\text{F}_8:\text{Eu}$ ;  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}, \text{Er}$ ;  $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}, \text{Er}$ ;  $\text{NaLaF}_4:\text{Yb}, \text{Er}$ ;  
 $\text{LaF}_3:\text{Yb}, \text{Er}, \text{Tm}$ ;  $\text{BaYF}_5:\text{Yb}, \text{Er}$ ;  $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Dy}$ ;  $\text{GaN}:\text{A}$  (A= Pr, Eu, Er,  
Tm);  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ;  $\text{LiNbO}_3:\text{Nd}, \text{Yb}$ ;  $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ ;  $\text{LiCaAlF}_6:\text{Ce}$ ;  $\text{LiS-}$   
 $\text{rAlF}_6:\text{Ce}$ ;  $\text{LiLuF}_4:\text{A}$  (A= Pr, Tm, Er, Ce);  $\text{GD}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Tb}$ ;  
 $\text{GD}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}$ ;  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}, \text{SiO}_x:\text{Er}, \text{Al}$  ( $0 < x < 2$ ) als Material für die  
30 dotierten Nanopartikel verwendet wird.

- 58 -

16. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche 1 bis 12, wobei eines oder mehrere von

YVO<sub>4</sub>:Eu; YVO<sub>4</sub>:Sm; YVO<sub>4</sub>:Dy; LaPO<sub>4</sub>:Eu; LaPO<sub>4</sub>:Ce; LaPO<sub>4</sub>:Ce,Tb;  
ZnS:Tb; ZnS:TbF<sub>3</sub>; ZnS:Eu; ZnS:EuF<sub>3</sub>; Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu; Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu; Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Eu;  
5 SiO<sub>2</sub>:Dy; SiO<sub>2</sub>:Al; Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Tb; CdS:Mn; ZnS:Tb; ZnS:Ag; ZnS:Cu;  
Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup>; Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>; Sr<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>; oder BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>  
als Material für die dotierten Nanopartikel verwendet wird.

17. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche 1 bis 12,

10 wobei eines oder mehrere von

MgF<sub>2</sub>:Mn; ZnS:Mn; ZnS:Ag; ZnS:Cu; CaSiO<sub>3</sub>:A; CaS:A; CaO:A;  
ZnS:A; Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:A oder MgF<sub>2</sub>:A (A = Lanthaniden) als Material für  
die dotierten Nanopartikel verwendet wird.

15 18. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, insbesondere nach Anspruch 15, wobei als Lösungsmittel TOP und/oder TOPO verwendet wird,

und eine Dotierung mit Terbium im Bereich 0,5 bis 30 Molprozent, bevorzugt 5 bis 25 Molprozent und besonders bevorzugt

20 13 bis 17 Molprozent erfolgt,

wobei zwischen Lanthan und Cer entsprechend ein Molverhältnis im Verhältnis von 0.13 bis 7.5, bevorzugt von 0.25 bis 4, und besonders bevorzugt zwischen 0.9 bis 1.1 vorliegt, und Metallchloridsalze als Metallquelle dienen.

25

19. Nanopartikel, hergestellt nach dem Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche.

20. Stoff, enthaltend Nanopartikel nach dem vorstehenden Anspruch.  
30

- 59 -

21. Stoff, enthaltend ein Wirtsmaterial mit anorganisch dotierten Nanopartikel, wobei

das Wirtsmaterial, insbesondere ein Wirtsgitter,

Verbindungen des Typs XY enthält, wobei X ein Kation aus ei-

5 nem oder mehreren Elementen der Hauptgruppen 1a, 2a, 3a,

4a, der Nebengruppen 2b, 3b, 4b, 5b, 6b, 7b oder der Lanthaniden des Periodensystems ist, und Y entweder ein mehratomiges Anion aus einem oder mehreren Elementen der Hauptgruppen

3a, 4a, 5a, der Nebengruppen 3b, 4b, 5b, 6b, 7b, und oder 8b

10 sowie Elementen der Hauptgruppen 6a, und oder 7, oder ein

einatomiges Anion aus der Hauptgruppe 5a, 6a oder 7a des Periodensystems ist, und wobei

als Dotierung ein oder mehrere Elemente aus der Gruppe ent-

haltend Elemente der Hauptgruppen 1a, 2a oder Al, Cr, Tl, Mn,

15 Ag, Cu, As, Nb, Ni, Ti, In, Sb, Ga, Si, Pb, Bi, Zn, Co und

oder Elemente der Lanthaniden enthalten sind.

22. Stoff nach dem vorstehenden Anspruch, wobei das Wirtsmaterial der Nanopartikel Verbindungen aus der Gruppe der Sul-

20 fide, Selenide, Sulfoselenide, Oxysulfide, Borate, Aluminate,

Gallate, Silikate, Germanate, Phosphate, Halophosphate, Oxide, Arsenate, Vanadate, Niobate, Tantalate, Sulfate, Wolframate, Molybdate, Alkalihalogenate sowie andere Halogenide

oder Nitride enthält.

25

23. Stoff nach einem der beiden vorstehenden Ansprüche, wobei

als Dotierung zwei Elemente in vorbestimmten relativen Kon-

zentrationen zueinander enthalten sind, wobei das eine Dotierelement ein lokales Maximum des Absorptionsspektrums für

30 Licht, insbesondere UV-Licht besitzt, und das andere Dotierelement ein Fluoreszenzmissionsspektrum hat, das mindestens

- 60 -

ein lokales Maximum aufweist, das einen Abstand  $\Delta\lambda/\lambda$  vom Absorptionsmaximum des ersten Dotierelements von wenigstens 4% aufweist.

- 5 24. Stoff nach Anspruch 21, wobei eines oder mehrere von  
 LiI:Eu; NaI:Tl; CsI:Tl; CsI:Na; LiF:Mg; LiF:Mg,Ti; LiF:Mg,Na;  
 KMgF<sub>3</sub>:Mn; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu; BaFCl:Eu; BaFCl:Sm; BaFBr:Eu;  
 BaFCl<sub>0,5</sub>Br<sub>0,5</sub>:Sm; BaY<sub>2</sub>F<sub>8</sub>:A (A= Pr, Tm, Er, Ce); BaSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:Pb;  
 BaMg<sub>2</sub>Al<sub>16</sub>O<sub>27</sub>:Eu; BaMgAl<sub>14</sub>O<sub>23</sub>:Eu; BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu;  
 10 (Ba, Mg)Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu; Ba<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Ti; (Ba, Zn, Mg)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Pb; Ce(Mg, Ba)  
 Al<sub>11</sub>O<sub>19</sub>; Ce<sub>0,65</sub>Tb<sub>0,35</sub>MgAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>; MgAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>:Ce,Tb; MgF<sub>2</sub>:Mn; MgS:Eu;  
 MgS:Ce; MgS:Sm; MgS(Sm, Ce); (Mg, Ca)S:Eu; MgSiO<sub>3</sub>:Mn;  
 3,5MgO.0,5MgF<sub>2</sub>.GeO<sub>2</sub>:Mn; MgWO<sub>4</sub>:Sm; MgWO<sub>4</sub>:Pb; 6MgO.As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:Mn; (Zn,  
 Mg)F<sub>2</sub>:Mn; (Zn, Be)SO<sub>4</sub>:Mn; Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn; Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn,As; ZnO:Zn;  
 15 ZnO:Zn,Si,Ga; Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Mn; ZnS:A (A=Ag, Al, Cu); (Zn, Cd)S:A  
 (A=Cu, Al, Ag, Ni); CdBO<sub>4</sub>:Mn; CaF<sub>2</sub>:Mn; CaF<sub>2</sub>:Dy; CaS:A  
 (A=Lanthanide, Bi); (Ca, Sr)S:Bi; CaWO<sub>4</sub>:Pb; CaWO<sub>4</sub>:Sm; CaSO<sub>4</sub>:A  
 (A= Mn, Lanthanide); 3Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.Ca(F, Cl)<sub>2</sub>:Sb, Mn; CaSiO<sub>3</sub>:Mn,  
 Pb; Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Ce; (Ca, Mg)SiO<sub>3</sub>:Ce; (Ca, Mg)SiO<sub>3</sub>:Ti;  
 20 2SrO.6(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).SrF<sub>2</sub>:Eu; 3Sr<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.CaCl<sub>2</sub>:Eu; A<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.ACl<sub>2</sub>:Eu (A=Sr,  
 Ca, Ba); (Sr,Mg)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Eu; (Sr, Mg)<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Sn; SrS:Ce; SrS:Sm,Ce;  
 SrS:Sm; SrS:Eu; SrS:Eu,Sm; SrS:Cu,Ag; Sr<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Sn; Sr<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Eu;  
 Sr<sub>4</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>25</sub>:Eu; SrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:A (A=Lanthanide, Pb); SrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Pb;  
 Sr<sub>3</sub>Gd<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>:Pb,Mn; YF<sub>3</sub>:Yb,Er; YF<sub>3</sub>:Ln (Ln=Lanthanide); YLiF<sub>4</sub>:Ln  
 25 (Ln=Lanthanide); Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ln (Ln=Lanthanide); YAl<sub>3</sub>(BO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>:Nd,Yb;  
 (Y,Ga)BO<sub>3</sub>:Eu; (Y,Gd)BO<sub>3</sub>:Eu; Y<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>12</sub>:Tb; Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ln  
 (Ln=Lanthanide); Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Ln (Ln=Lanthanide); Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Ln  
 (Ln=Lanthanide); YVO<sub>4</sub>:A (A=Lanthanide, In); Y(P,V)O<sub>4</sub>:Eu;  
 YTao<sub>4</sub>:Nb; YAlO<sub>3</sub>:A (A= Pr, Tm, Er, Ce); YOCl:Yb,Er; LnPO<sub>4</sub>:Ce,Tb  
 30 (Ln=Lanthanide oder Mischungen von Lanthaniden); LuVO<sub>4</sub>:Eu;  
 GdVO<sub>4</sub>:Eu; Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Tb; GdMgB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>:Ce,Tb; LaOBrTb; La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Tb;

- 61 -

LaF<sub>3</sub>:Nd,Ce; BaYb<sub>2</sub>F<sub>8</sub>:Eu; NaYF<sub>4</sub>:Yb,Er; NaGdF<sub>4</sub>:Yb,Er; NaLaF<sub>4</sub>:Yb,Er;  
 LaF<sub>3</sub>:Yb,Er,Tm; BaYF<sub>5</sub>:Yb,Er; Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Dy; GaN:A (A= Pr, Eu, Er,  
 Tm); Bi<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub>; LiNbO<sub>3</sub>:Nd,Yb; LiNbO<sub>3</sub>:Er; LiCaAlF<sub>6</sub>:Ce; LiS-  
 rAlF<sub>6</sub>:Ce; LiLuF<sub>4</sub>:A (A= Pr, Tm, Er, Ce); GD<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Tb;

5 GD<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Eu; Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:Mn,SiO<sub>x</sub>:Er,Al (0<x<2)

als Material für die dotierten Nanopartikel enthalten ist.

25. Stoff nach Anspruch 21, wobei eines oder mehrere von  
 YVO<sub>4</sub>:Eu; YVO<sub>4</sub>:Sm; YVO<sub>4</sub>:Dy; LaPO<sub>4</sub>:Eu; LaPO<sub>4</sub>:Ce; LaPO<sub>4</sub>:Ce,Tb;  
 ZnS:Tb; ZnS:TbF<sub>3</sub>; ZnS:Eu; ZnS:EuF<sub>3</sub>; Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu; Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu; Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Eu;  
 10 SiO<sub>2</sub>:Dy; SiO<sub>2</sub>:Al; Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Tb; CdS:Mn; ZnS:Tb; ZnS:Ag; ZnS:Cu;  
 Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup>; Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>; Sr<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>; oder BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>  
 als Material für die dotierten Nanopartikel enthalten ist.

26. Stoff nach Anspruch 21, wobei eines oder mehrere von

15 MgF<sub>2</sub>:Mn; ZnS:Mn; ZnS:Ag; ZnS:Cu; CaSiO<sub>3</sub>:A; CaS:A; CaO:A;  
 ZnS:A; Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:A oder MgF<sub>2</sub>:A (A = Lanthaniden) als Material für  
 die dotierten Nanopartikel enthalten ist.

27. Stoff nach Anspruch 21, wobei das Wirtsmaterial eine

20 Lanthan- oder Lanthanidenverbindung, insbesondere LaPO<sub>4</sub>, ent-  
 hält, und wobei Dotanden aus der Gruppe der Lanthaniden ent-  
 halten sind.

28. Stoff nach dem vorstehenden Anspruch, enthaltend zwei Do-  
 25 tanden, insbesondere Cer und Terbium, wobei der eine als  
 Energieabsorber, insbesondere als UV-Lichtabsorber und der  
 andere als Fluoreszenzlichtemitter wirkt.

29. Stoff nach einem der vorstehenden Ansprüche 21 bis 28,  
 30 enthaltend Nanopartikel in einem Größenbereich von 1 bis 1000  
 nm, bevorzugt 1 bis 500nm, noch bevorzugter 1 bis 100nm, noch

- 62 -

mehr bevorzugt 1 bis 20nm, und am meisten bevorzugt 4 bis 5 nm mit einer Standardabweichung geringer als 30 %, bevorzugt geringer als 10%.

- 63 -

30. Nanopartikelträgerstoff, insbesondere eine Trägerfolie,  
eine Trägerflüssigkeit, davon insbesondere ein Trägerlack  
oder eine Trägerfarbe, oder ein Aerosol enthaltend dotierte  
5 Nanopartikel nach Anspruch 19 oder einen Stoff gemäß einem  
der Ansprüche 20 bis 29.

31. Nanopartikelträgerstoff nach dem vorstehenden Anspruch,  
wobei die Nanopartikel in einem Polymer, bevorzugt einer Po-  
10 lymerfolie, insbesondere aus Polyethylen oder Polypropylen  
eingebettet sind.

32. Polymerfolie, enthaltend dotierte Nanopartikel nach An-  
spruch 19 oder einen Stoff nach Anspruch 20 bis 29.



- 64 -

33. Markierungsgegenstand, in dem die nach dem Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche 1 bis 18 hergestellten Nanopartikel oder ein Stoff nach einem der Ansprüche 19 bis 29 derart inkorporiert sind /ist, dass die Partikel oder der Stoff durch vorbestimmbare Energiezufuhr, bevorzugt durch eine elektromagnetische Bestrahlung, insbesondere Strahlung mit einer Wellenlänge kleiner als 300 nm, oder durch Bestrahlung mit Teilchen oder Elektronen, anregbar sind /ist, und eine extern vom Gegenstand nachweisbare Fluoreszenzemission, bevorzugt im sichtbaren Bereich des Lichts im UV-Bereich, oder im nahen Infrarotbereich (NIR), bewirkt.

34. Gegenstand nach dem vorstehenden Anspruch, versehen mit einem Nanopartikelträgerstoff nach einem der Ansprüche 30 oder 31 oder einer Polymerfolie gemäß Anspruch 32.

35. Gegenstand nach dem vorstehenden Anspruch, enthaltend eine Beschichtung mit einem Nanopartikelträgerstoff.

- 65 -

36. Verwendung von Nanopartikeln enthaltend einen Stoff oder mehrere aus der Familie der Phosphore, insbesondere Verwendung von Wolframaten, Tantalaten, Boraten, Vanadaten, Sulfiden, Silikaten, Gallaten, Aluminaten, Halogenidverbindungen

zur Markierung von Gegenständen, insbesondere von Geldscheinen, Informationsträgern, Computerbauteilen, Fahrzeugbauteilen, Motorenteilen, Dokumenten, Schließanlagen, Diebstahlsicherungsanlagen, für sichtbares Licht transparenten Gegenständen, Schmuckgegenständen, oder Kunstgegenständen, oder zur Anfertigung von Fingerabdrücken.

37. Verwendung von dotierten Nanopartikeln zur Markierung nach dem vorstehenden Anspruch.

38. Verwendung von Nanopartikeln nach Anspruch 19 oder eines Stoffes nach einem der Ansprüche 20 bis 30 zur Markierung nach Anspruch 36.

20

39. Verwendung von Nanopartikeln nach Anspruch 19 oder eines Stoffes nach einem der Ansprüche 20 bis 30 zur Markierung von Flüssigkeiten oder Gasen.

25 40. Verwendung eines UV-Licht absorbierenden Stoffes nach Anspruch 28 zur Wandlung des UV-Lichts in eine andere Energieform.

30 41. Verwendung eines UV- Licht absorbierenden Stoffes nach Anspruch 28 als Wandler in sichtbares Licht.

- 66 -

42. Verwendung von Nanopartikeln enthaltend einen Stoff oder mehrere aus der Familie der Phosphore, insbesondere Verwendung von Wolframaten, Tantalaten, Boraten, Vanadaten, Sulffoxiden, Silikaten, Gallaten, Aluminaten, Halogenidverbindungen  
5 zur Lichterzeugung in Geräten oder Leuchtkörpern.

43. Verwendung von dotierten Nanopartikeln nach Anspruch 19 oder eines Stoffes nach einem der Ansprüche 20 bis 31 zur  
10 Lichterzeugung in Geräten oder Leuchtkörpern.

44. Verwendung von dotierten Nanopartikeln nach Anspruch 19 oder eines Stoffes nach einem der Ansprüche 20 bis 31 oder einer Polymerfolie nach Anspruch 32 zur Herstellung von nur  
15 nach entsprechender Anregung sichtbaren Bildern.

- 67 -

45. Detektionsverfahren zur Erkennung der Fluoreszenz einer  
Probesubstanz (28) als übereinstimmend mit der einer Refe-  
renzsubstanz eines vorgegebenen Nanopartikeltyps mit einem  
5 Fluoreszenzmissionshauptpeak (40), enthaltend die Schritte:

Anregen der Probesubstanz (28) mit einer für den vorgegebenen  
Nanopartikeltyp als erfolgreich bekannten Anregungsmethode,

10 Filtern des Hauptpeakspektralbereichs der Probesubstanz (28),

Filtern wenigstens eines Nebenspektralbereichs neben dem  
Hauptpeak (40), bei dem für den vorgegebenen Nanopartikeltyp  
relativ zur Intensität des Hauptpeaks geringe oder keine In-  
15 tensität erwartet wird,

Quantifizieren der gefilterten Strahlungsintensitäten in den  
vorgegebenen Spektralbereichen, und

20 Feststellen einer oder mehrerer Relationen der gefilterten  
Strahlungsintensitäten zueinander,

Bewerten der Übereinstimmung von Probesubstanz (28) mit Refe-  
renzsubstanz anhand der Relationen.

25

46. Detektionsverfahren nach dem vorstehenden Anspruch, bei  
dem ausser dem Hauptpeak (40) zwei oder mehr Nebenspektralbe-  
reiche gefiltert und ausgewertet werden.

30 47. Detektionsverfahren nach einem der beiden vorstehenden  
Ansprüche, enthaltend die Schritte,

- 68 -

das Bild der Fluoreszenzstrahlungsquelle zu erfassen und auszuwerten.

48. Vorrichtung zur Durchführung des Detektionsverfahrens

5 nach Anspruch 45, enthaltend

eine Einrichtung (26) zum Anregen der Probesubstanz (28) mit einem für den vorgegebenen Nanopartikeltyp als erfolgreich bekannten Anregungsspektrum,

10 eine Einrichtung (12) zum Filtern des Hauptpeakspektralbereichs der Probesubstanz (28),

eine Einrichtung (10,14) zum Filtern wenigstens eines Nebenspektralbereichs neben dem Hauptpeak (40), bei dem für den vorgegebenen Nanopartikeltyp relativ zur Intensität des Hauptpeaks geringe oder keine Intensität erwartet wird,

15 eine Einrichtung (16,18,20) zum Quantifizieren der gefilterten Strahlungsintensitäten in den vorgegebenen Spektralbereichen,

eine Einrichtung (22) zum Feststellen einer oder mehrerer Relationen der gefilterten Strahlungsintensitäten zueinander,

20 eine Einrichtung (22,24) zum Bewerten der Übereinstimmung von Probesubstanz (28) mit Referenzsubstanz anhand der Relationen.

49. Vorrichtung nach dem vorstehenden Anspruch, enthaltend

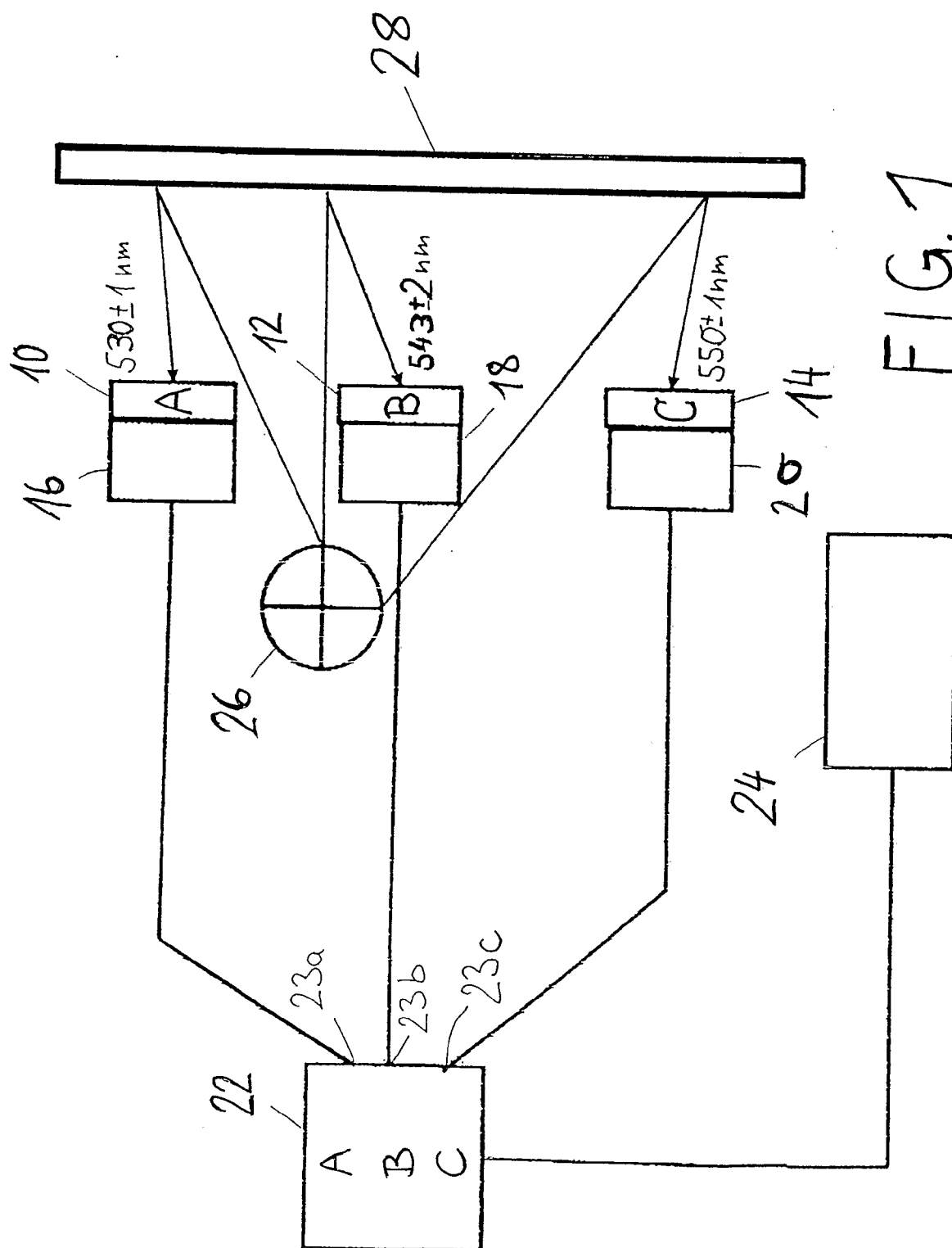
25 eine Einrichtung (16,20,22,24), um ausser dem Hauptpeak (40) zwei oder mehr Nebenspektralbereiche filtern und auszuwerten.

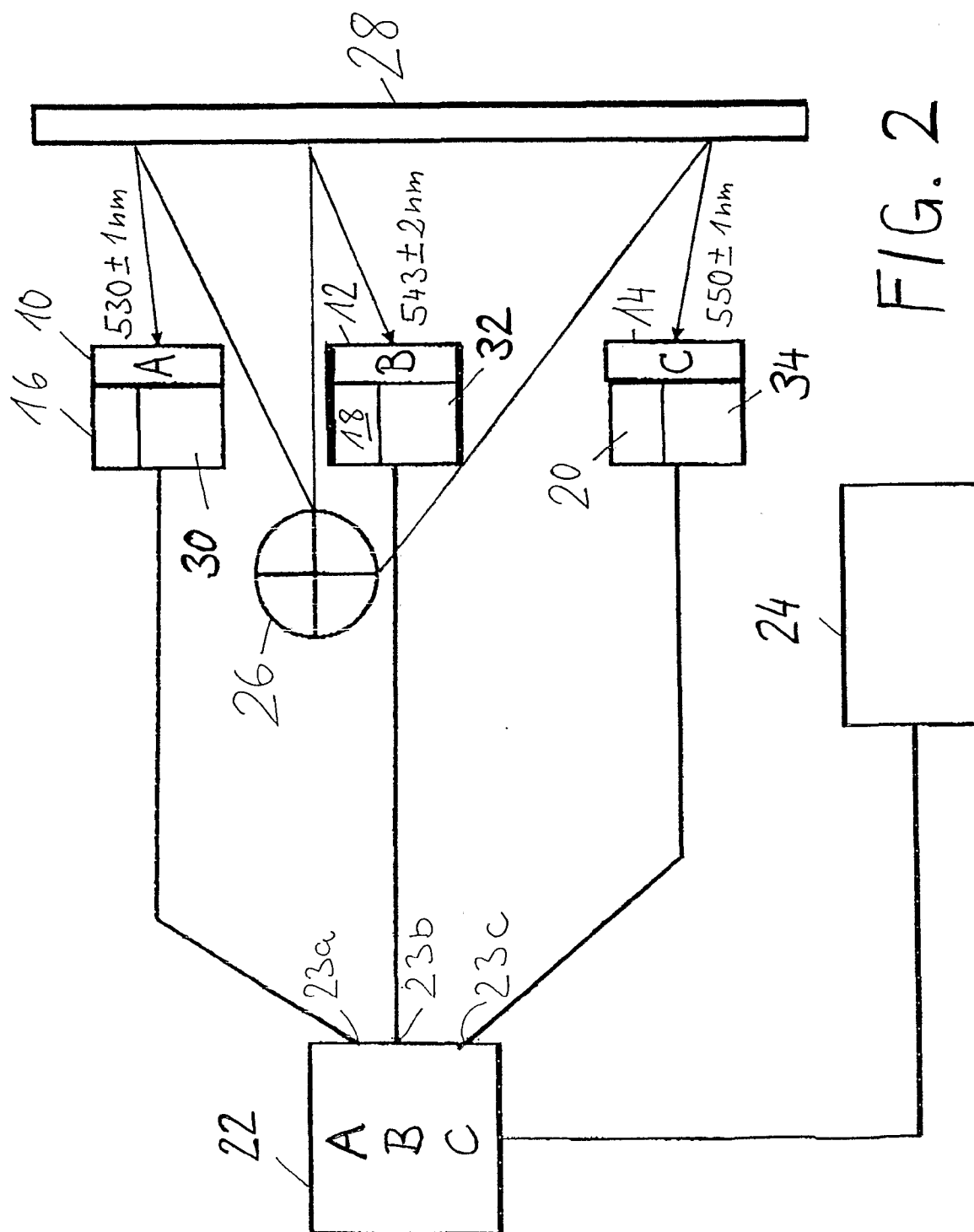
50. Vorrichtung nach einem der beiden vorstehenden Ansprüche, enthaltend

30 eine Einrichtung (30,32,34), um das Bild der Fluoreszenzstrahlungsquelle zu erfassen,

- 69 -

und eine Einrichtung (22,24), um das Bild der Fluoreszenzstrahlungsquelle auszuwerten.







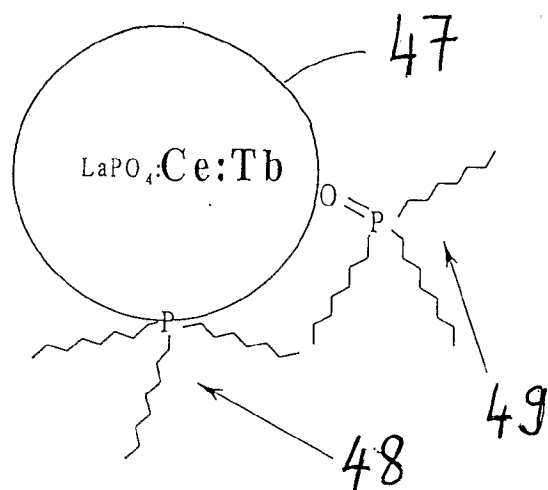
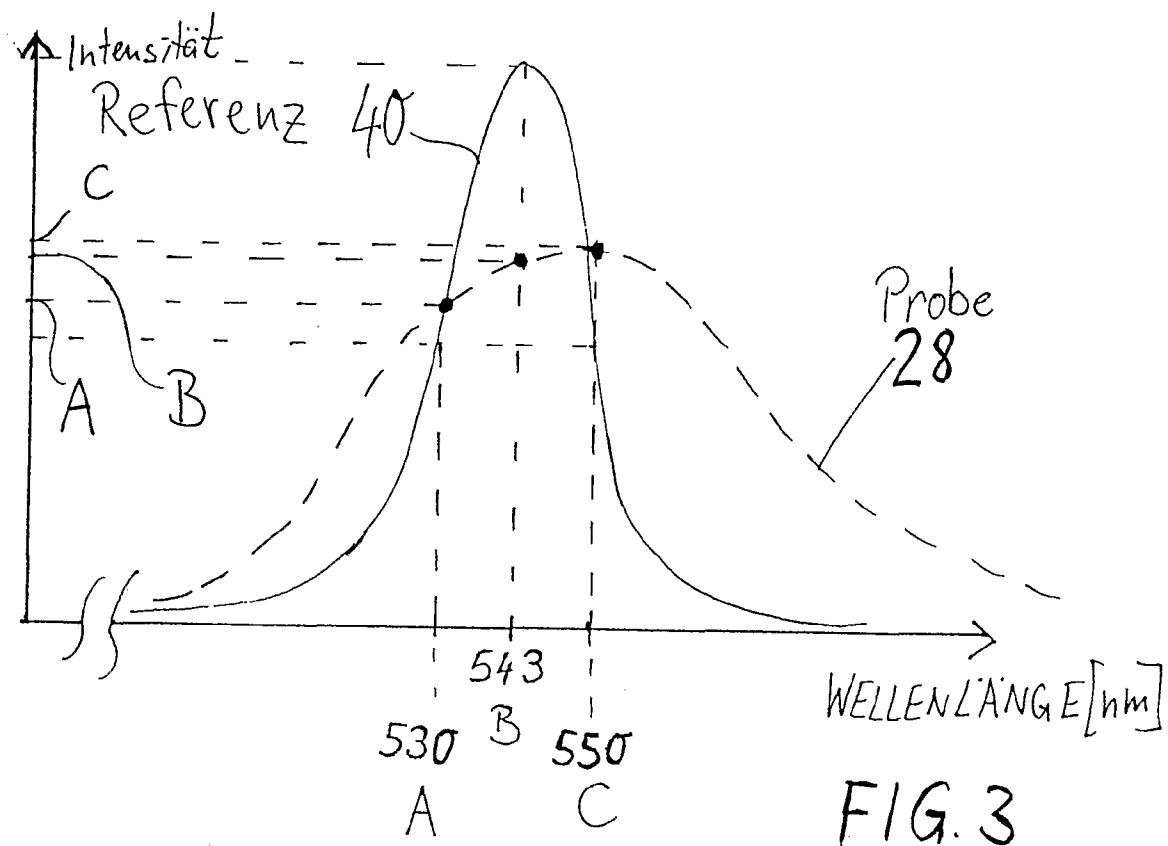


FIG. 4

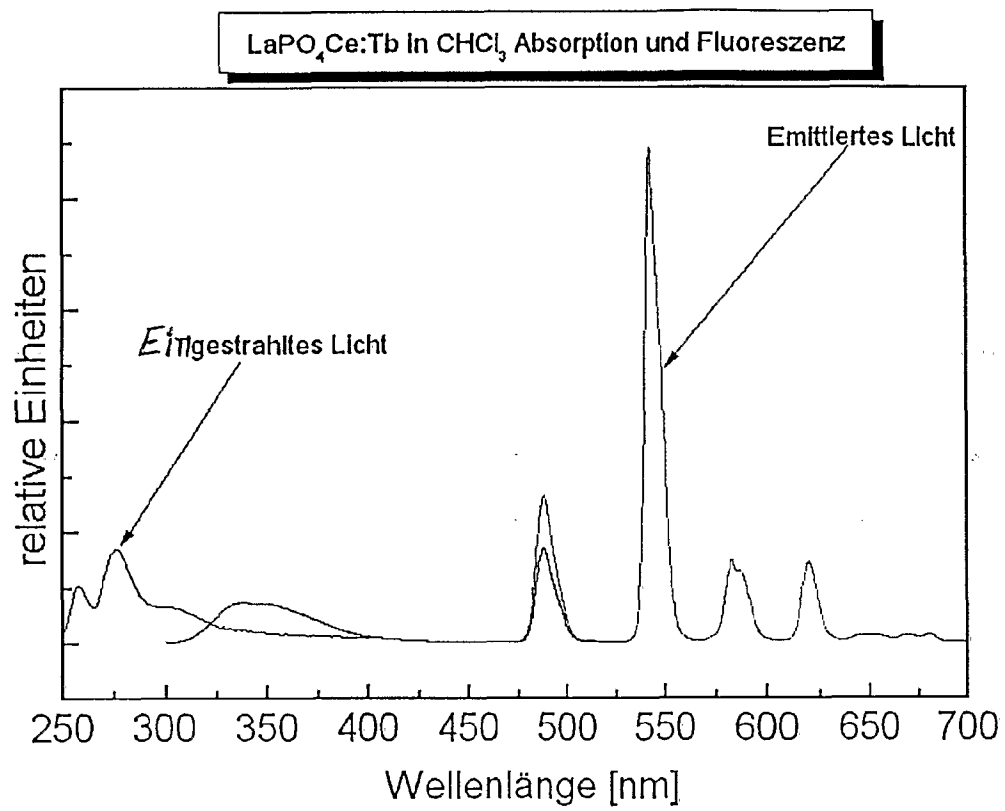


FIG. 5

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No

PCT/DE 00/03130

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09K11/08 G01N21/91 G01N21/76 G07D7/00 C09D11/00  
A61B5/117

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09K G01N G07D C09D A61B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, INSPEC, IBM-TDB

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	HAASE M ET AL: "Synthesis and properties of colloidal lanthanide-doped nanocrystals" JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, CH, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, vol. 303-304, May 2000 (2000-05), pages 191-197, XP004204357 ISSN: 0925-8388 page 191 -page 197 ----	1-5, 12-16, 19
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 07, 29 September 2000 (2000-09-29) & JP 2000 104058 A (SONY CORP), 11 April 2000 (2000-04-11) abstract ----- -/--	1-3, 12, 17, 19



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 May 2001

Date of mailing of the international search report

18/05/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Drouot-Onillon, M-C

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No

PCT/DE 00/03130

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 200109 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E12, AN 2001-074150 XP002163490 &amp; JP 2000 256251 A (NEW JAPAN CHEM CO LTD) , 19 September 2000 (2000-09-19) abstract</p> <p>----</p>	<p>1,2,20, 21,30-39</p>
A	<p>DATABASE INSPEC 'Online! INSTITUTE OF ELECTRICAL ENGINEERS, STEVENAGE, GB; XIE Y ET AL: "Solvothermal route to nanocrystalline CdSe" Database accession no. 6419324 XP002163489 abstract &amp; JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY, OCT. 1999, ACADEMIC PRESS, USA, vol. 147, no. 1, pages 82-84, ISSN: 0022-4596</p> <p>-----</p>	<p>1-3</p>

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 00/03130

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2000104058 A	11-04-2000	NONE	
JP 2000256251 A	19-09-2000	NONE	

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C09K11/08 G01N21/91 G01N21/76 G07D7/00 C09D11/00  
A61B5/117

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09K G01N G07D C09D A61B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, INSPEC, IBM-TDB

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	HAASE M ET AL: "Synthesis and properties of colloidal lanthanide-doped nanocrystals" JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, CH, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, Bd. 303-304, Mai 2000 (2000-05), Seiten 191-197, XP004204357 ISSN: 0925-8388 Seite 191 -Seite 197 ---	1-5, 12-16, 19
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 07, 29. September 2000 (2000-09-29) & JP 2000 104058 A (SONY CORP), 11. April 2000 (2000-04-11) Zusammenfassung --- -/-	1-3, 12, 17, 19

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☐ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benützung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

7. Mai 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

18/05/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Drouot-Onillon, M-C

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
E	DATABASE WPI Section Ch, Week 200109 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E12, AN 2001-074150 XP002163490 & JP 2000 256251 A (NEW JAPAN CHEM CO LTD) , 19. September 2000 (2000-09-19) Zusammenfassung -----	1,2,20, 21,30-39
A	DATABASE INSPEC 'Online! INSTITUTE OF ELECTRICAL ENGINEERS, STEVENAGE, GB; XIE Y ET AL: "Solvothermal route to nanocrystalline CdSe" Database accession no. 6419324 XP002163489 Zusammenfassung & JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY, OCT. 1999, ACADEMIC PRESS, USA, Bd. 147, Nr. 1, Seiten 82-84, ISSN: 0022-4596 -----	1-3

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 00/03130

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 2000104058 A	11-04-2000	KEINE	
JP 2000256251 A	19-09-2000	KEINE	